ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 17 FÉVRIER 1958.

PRÉSIDENCE DE M. PAUL MONTEL.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

HYDRAULIQUE. — *Étude de la répartition des pressions supplémentaires engendrées dans une cheminée d'équilibre par un débit d'apport.* Note (*) de M. LÉOPOLD ESCANDE.

Du fait de cette répartition, la contre-pression en face de l'orifice d'étranglement peut être très supérieure à la contre-pression moyenne.

Dans des Notes antérieures [1], nous avons étudié la poussée totale exercée sur le fond d'un récipient cylindrique alimenté par un jet vertical axial.

En vue de l'application pratique des résultats obtenus aux chambres d'équilibre à étranglement recueillant un débit d'apport par chute directe dans la partie supérieure de la cheminée, il nous a paru intéressant d'étudier expérimentalement la loi de répartition des pressions exprimées en hauteur d'eau y, en fonction de la distance au centre r.

Dans ce but nous avons muni le fond de la cuve déjà utilisée dans nos recherches précédentes, de 33 prises de pression.

Les mesures ont été faites en se plaçant successivement dans le cas du jet noyé ($\lambda = -3$ cm) puis du jet dénoyé ($\lambda = +5$ cm).

1° *Jet noyé* ($\lambda = -3$ cm). — Nous avons opéré pour différentes valeurs du débit d'apport Q_a.

Les résultats obtenus mettent en évidence la dispersion des valeurs individuelles correspondant aux diverses prises. Par contre, si l'on fait la moyenne des valeurs correspondant à une même valeur de r, on obtient une répartition très régulière : la pression est maximum dans l'axe du jet, puis elle décroît et passe par un minimum avant de croître à nouveau sous l'effet des accélérations centrifuges engendrées par le redressement des filets liquides que provoquent les parois latérales.

Pour tous les débits étudiés, on retrouve les mêmes caractéristiques.

Sur la figure 1, nous avons tracé les courbes de répartition des pressions y en fonction de r, déduites des moyennes relevées aux différentes prises, pour diverses valeurs du débit Q_a. On voit que la pression au centre y_c augmente rapidement avec le débit et peut devenir très supérieure à la valeur moyenne.

A titre de vérification, nous avons déduit de la répartition des pressions mesurées sur le fond, la poussée totale R_y.

$$R_y = 2\pi\varpi\int_0^{\frac{D}{2}} yr\,dr.$$

Sur la figure 2, nous donnons la courbe (Q_a, R_y) ainsi obtenue, de même que les courbes théoriques et expérimentales (Q_a, R_y) établies comme il a été indiqué dans les Notes précédentes, la détermination expérimentale de R ayant été faite par une mesure de pesée globale.

Les écarts entre les trois courbes demeurent admissibles. Le fait que R_y est un peu supérieur à R peut s'expliquer par une inégale répartition des vitesses majorant la quantité de mouvement réelle du jet vis-à-vis du calcul théorique effectué à partir de la vitesse moyenne. Les différences entre R_y et la détermination expérimentale de R par pesée, résultent de ce que, dans cette dernière mesure, interviennent divers efforts tels que, par exemple, le frottement du liquide en mouvement sur les faces internes et externes des parois, dont ne tient pas compte le calcul de R_y.

Examinons de plus près l'incidence de ces résultats sur le fonctionnement d'une chambre d'équilibre à orifice d'étranglement central.

Si l'on considère seulement la pression moyenne sur la cloison d'étranglement, le terme correctif $\Delta R/\varpi F$ dont ne tient pas compte le calcul habituel de ces ouvrages, est très inférieur à la contre-pression réelle résultant de la pression maximum y_c qui existe en face de l'orifice.

On est amené ainsi à comparer au terme

$$A = \frac{\Delta R}{\varpi F},$$

le terme

$$B = y_c - (H_0 + h).$$

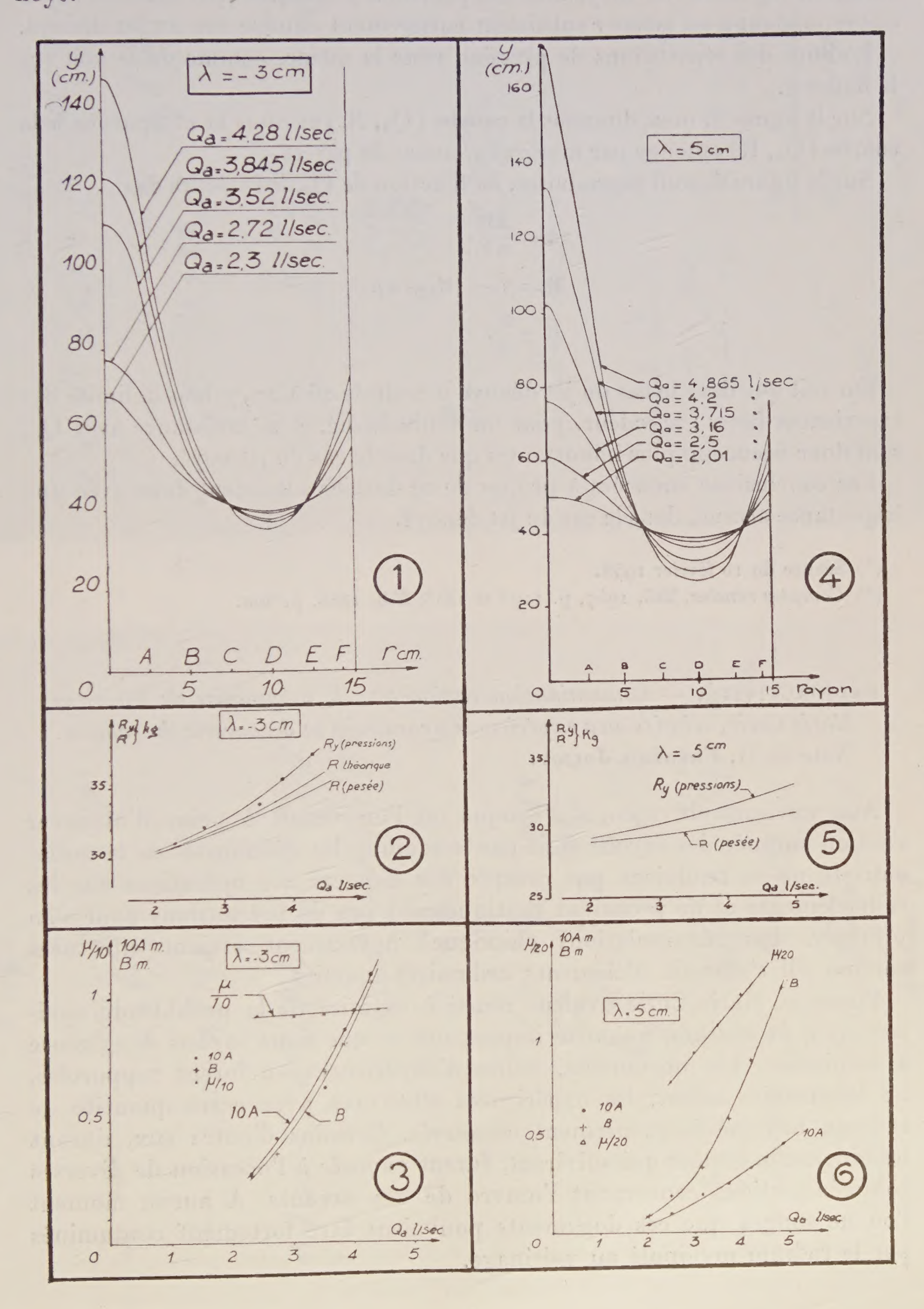
Cette comparaison peut être faite en considérant le rapport μ du second terme au premier :

$$\mu = \frac{B}{A}.$$

Sur la figure 3, on voit les courbes donnant A, B, et μ en fonction de Q_a.

On remarque que μ croît très légèrement de 9,21 à 9,53 : le terme correctif tenant compte de la répartition des pressions est donc près de 10 fois supérieur à celui qui résulte de la seule considération de la pression moyenne.

2° *Jet dénoyé* ($\lambda = +5$ cm). — Nous avons opéré comme dans le cas du jet noyé.



Les remarques faites sur la dispersion des valeurs individuelles et la loi de variation régulière des moyennes des pressions y mesurées par diverses prises correspondant à un même r subsistent entièrement dans le cas du jet dénoyé.

L'allure des répartitions de pression reste la même, comme on le voit sur la figure 4.

Sur la figure 5, nous donnons la courbe (Q_a, R_y) et nous la comparons à la courbe (Q_a, R) obtenue par mesures globales de pesées.

Sur la figure 6, sont reproduites, en fonction de Q_a, les valeurs de

$$A = \frac{\Delta R}{\varpi F},$$

$$B = y_c - (H_0 + h),$$

$$\mu = \frac{B}{A},$$

On voit que dans le cas du jet dénoyé μ croît de 16 à 27,7 dans la limite des expériences faites : sa valeur, pour un débit donné, et sa croissance avec Q_a, sont donc beaucoup plus importantes que dans le cas du jet noyé.

Les conclusions énoncées à propos de ce dernier subsistent donc avec une importance accrue, dans le cas du jet dénoyé.

(*) Séance du 10 février 1958.

(2) *Comptes rendus*, **245**, 1957, p. 1193 et 1353; **246**, 1958, p. 200.

RADIOACTIVITÉ. — *Contamination radioactive de manuscrits de Pierre et Marie Curie, relatifs aux expériences ayant suivi la découverte du radium.* Note de M. **Frédéric Joliot.**

Aux environs de 1900, à l'époque où l'on venait à peine d'observer l'action cutanée des rayons émis par le radium, les spécialistes de la radioactivité ne se rendaient pas compte des dangers des opérations sur les radioéléments et ne prenaient pratiquement pas de précautions pour s'en protéger. Les manipulations chimiques notamment étaient effectuées comme s'il s'agissait d'éléments ordinaires inactifs.

Pierre et Marie Curie avaient réussi à extraire de la pechblende environ 0,1 g de radium, quantité importante et que nous savons dangereuse à manipuler. Les documents, fiches d'expériences où furent rapportées, au laboratoire même, les expériences effectuées avec cette quantité de radium, ont été soigneusement conservés. Certains d'entre eux, durant les cinquante années qui suivirent, furent exposés à l'occasion de diverses commémorations concernant l'œuvre de ces savants. A aucun moment l'on ne songea que ces documents pouvaient être fortement contaminés par le radium manipulé au voisinage.

12 avril

creuset — 10,315,8
10,316,0

cr + chl 10,427,2 0 111,2
10,427,6

eau = 4,42 + 0,013,0

cr + d + eau = 4,42 + 10,440,25 10,440,25
2 13,0
315,9
(Rad²) → 0,111,35

Creuset vide 10,315,75
10,316,0

10,424,35 108,6
10,4246
AgCl → 108,6

39270 0.11135 92701
03583 0.02682 .42853
Cl = 42853 0.08453 49848

Cl = 0.026825 $\frac{Ra}{Cl}$ = 3.151

.85003
49848
.34851 Ra = 223.1

(Mesure 4)

RaCl² a été séché dans l'étuve vers 130°, et chauffé ~~½ heure~~ 40 minutes vers 180°

Fig. 1.

12 avril [illegible] 1 -

cr + eau = 14,748,05 Rad² = 0,109,25
id + Rad² = 14,857,3

Creuset vide = 10,314,65 Agd = 0,10649
Cr + Agd² = 10,421,12

T.39270 Cl = 0.10925 02694
T.02723 0.02630 29
2.41993 Ra 0.08295. 02723

2.91882
2.41993
0.49889.

$\frac{Ra}{Cl}$ = 3.154 1.85003
0.49889
2.34892

Ra = 223.3

AgCl réduit avec Zn et HCl, lavé le creuset, pesé

creuset + argent = 10.3942
10.31469
Ag = 0.07955
~~Cl = 0.02630~~
d'où AgCl = 0.10564

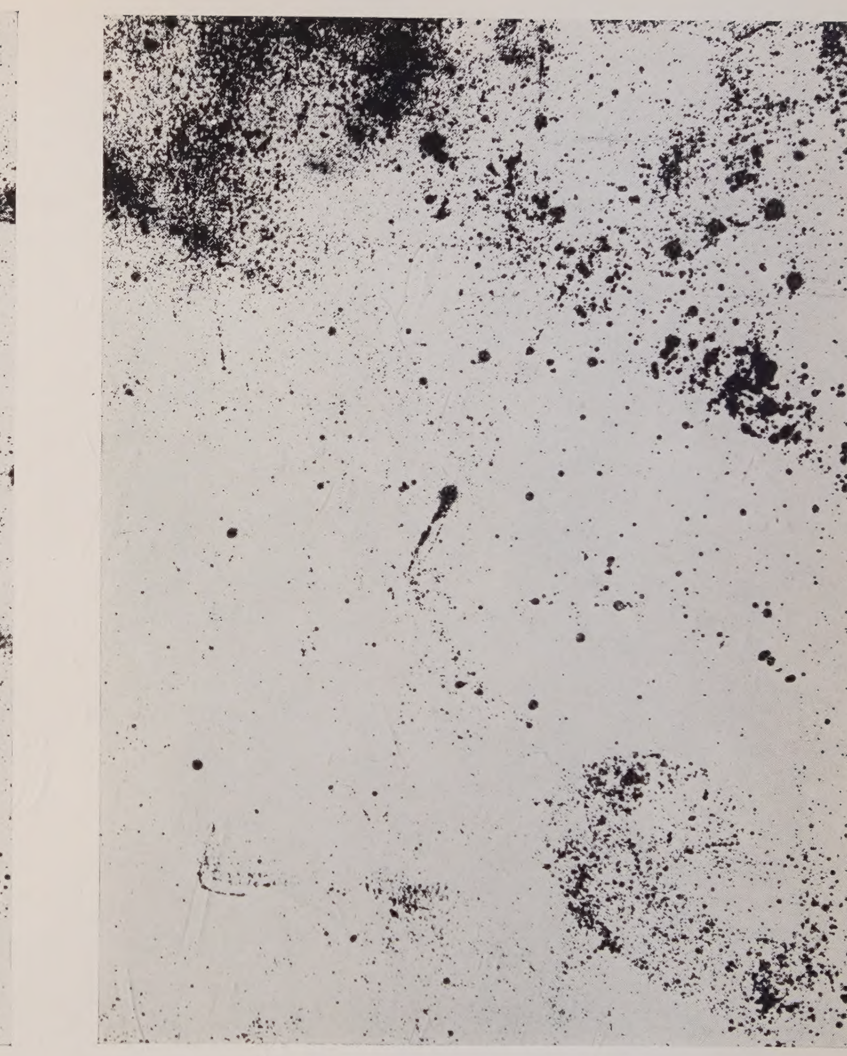
Différence avec AgCl trouvé précédemment 0.00083 m

y a-t-il eu un peu de Ag non adhérent au creuset ?

Fig. 2.



Fig. 3.



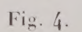


Fig. 4.

En avril 1956, chargé de choisir des documents à présenter à l'Exposition sur l'œuvre de Pierre Curie au Musée Pédagogique à Paris, j'eus l'occasion de manipuler des fiches datant de 1902, et portant, écrits par Pierre et Marie Curie, les résultats de mesures effectuées sur environ 0,1 g de $Ra\,Cl_2$, en vue de la première détermination de la masse atomique du radium (la valeur 223,3 est indiquée, la valeur actuelle est voisine de 226). J'eus le réflexe de ne pas toucher les fiches avec mes doigts, car celles-ci pouvaient porter des traces notables de radium, fixées il y avait 54 ans, lors d'expériences effectuées avec des techniques insuffisantes. Le transport d'activité, sans doute en faible quantité, sur les doigts, ne pouvait présenter de danger biologique, mais on sait qu'ensuite, au cours d'expériences, on risque de contaminer des appareils détecteurs très sensibles et de perturber les mesures.

Une mesure rapide de l'activité des fiches, dont nous reproduisons ici deux clichés (*fig.* 1 et 2), montra qu'elles étaient fortement contaminées. L'activité n'est pas uniformément répartie et se mesure pour certaine zone, placée à 5 mm de la fenêtre d'un compteur à cloche (fenêtre de 2,4 mg/cm^2; diamètre 3 cm) par 70 000 impulsions/mn.

Dans une première série d'expériences, j'ai pu montrer, d'une part, à l'aide d'un compteur à scintillation et, d'autre part, d'un compteur uniquement sensible aux rayons α, qu'il s'agissait bien de Ra, accompagné de ses dérivés.

La comparaison de l'activité de la fiche (*fig.* 1) avec un étalon de $Ra\,Br^2$, montre que cette fiche porte au total environ 0,3 μg de Ra.

Dans une deuxième série d'expériences, j'ai placé sur les faces des fiches des plaques photographiques, utilisant ainsi la méthode originale de Henri Becquerel en 1896. Les parties noires visibles sur les clichés obtenus reproduits (*fig.* 3 et 4), sont dues au grand effet photographique des rayons α et elles indiquent la distribution du sel de radium sur les fiches, et leur densité et leur surface indiquent, approximativement, l'importance de la quantité de Ra fixée.

On distingue deux sortes de traces. Les unes, de grandes surfaces très noires, montrent que des objets portant sur leur surface du sel de radium (agitateurs, pinces, récipients divers), ont été placés sur la fiche, ou que celle-ci a été pressée sur la surface des tables portant des taches contenant du sel de radium.

Sur deux fiches, on peut reconnaître des traces de doigts qui portaient eux-mêmes du Ra. Le cliché (*fig.* 4) montre en bas et à droite la trace d'un pouce; sans doute celui de Pierre ou de Marie Curie (la fiche porte les deux écritures).

Beaucoup plus tard, vers 1926, les travailleurs qui fréquentaient l'Institut du Radium purent voir, sur certains doigts de Marie Curie, notamment

le pouce et l'index, les traces profondes de destruction provoquées par les rayons.

On observe en outre une multitude de traces quasi-ponctuelles dues à la retombée, sur les fiches, de poussières ou de microgouttes liquides radioactives. Ces fiches furent sans doute placées sur la table même où étaient effectuées les opérations (ébullition des solutions de sel de radium, par exemple).

L'atmosphère au voisinage devait être polluée par ces poussières et microgouttes, qui pouvaient pénétrer dans l'organisme des opérateurs par la respiration. On peut être convaincu que l'on trouverait actuellement du radium dans leurs ossements.

Lorsque les rayons émis par les fiches pénètrent dans un compteur relié à un haut-parleur, l'activité se manifeste par une succession de top audibles. Il est émouvant d'entendre ainsi se manifester, par ces fiches, le radium même qui fut extrait et manipulé par Pierre et Marie Curie, il y a près de 60 ans.

Les spécialistes de la radioactivité se rendirent compte progressivement, au cours des années qui suivirent, qu'il était nécessaire de modifier les techniques et de se protéger contre les effets des radiations. Les progrès furent lents et l'on eut encore à déplorer des victimes.

Au laboratoire Curie de l'Institut du Radium, où l'on manipulait d'importantes quantités de radioéléments naturels, on peut dire, à quelques exceptions près, que les progrès dans les techniques chimiques furent assez rapides. On peut en prendre pour témoignage l'expertise que j'ai faite récemment de documents et fiches de laboratoire correspondant à l'extraction en 1931 du radium D contenu dans deux tubes (contenant respectivement 0,5 et 1 g de sel de radium). Les opérations chimiques ont été faites successivement par Irène Curie et moi-même, en présence et sous la direction de Marie Curie. Les fiches d'expériences étaient placées dans la salle d'opération et au voisinage de la vaisselle où s'effectuaient les opérations chimiques.

Les opérations portaient sur des quantités de Ra de 5 à 10 fois plus grandes que celles que manipulaient Pierre et Marie Curie et cependant l'activité des fiches de 1931 est environ 10 fois moins élevée que celle des fiches auxquelles je me suis référé au début de cette Note. Des précautions avaient été prises pour opérer chaque fois que cela était possible dans des hottes protégeant le voisinage des poussières et microgouttes radioactives. Il faut remarquer toutefois que la protection contre les rayonnements émis par les grandes quantités de radium était encore insuffisante. On sait, depuis, que de très grands progrès ont été réalisés, surtout dès la mise en fonctionnement des réacteurs nucléaires.

Les opérations chimiques sur les grandes quantités de radioéléments

artificiels, que l'on sait actuellement produire, sont effectuées à distance et les mesures de protection contre les effets des rayonnements mettent actuellement, de façon efficace, les opérateurs à l'abri des dangers.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale à l'Académie que le Tome 243 (juillet-décembre 1956) des *Comptes rendus* est en distribution au Secrétariat.

M. **Henri Besairie** adresse en hommage à l'Académie la *Carte Tectonique de Madagascar, au* 1/2 500 000e.

DÉSIGNATIONS.

M. **Henri Humbert** est désigné pour représenter l'Académie au *IIIe Congrès Sud Américain de Botanique*, qui se tiendra à Lima (Pérou), du 11 au 18 mai prochain.

M. **Antoine Lacassagne** est désigné pour représenter l'Académie au *Symposium sur les effets nocifs de faibles doses de Radiation*, qui se tiendra à Lausanne, du 27 au 29 mars 1958.

CORRESPONDANCE.

MM. **Pierre Ailleret** et **André Léauté** prient l'Académie de bien vouloir les compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section des Applications de la science à l'industrie, par la mort de M. *Robert Esnault-Pelterie*.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance.

1° Institut international de Statistique, 31e Session (Bruxelles). *Bulletin d'information* n° 1;

2° *Auguste Pomel, démocrate et savant* (1821-1898), par Rolland Villot;

3° Danish atomic energy Commission. *Report on the activities;*

4° Science Council of Japan (Tokyo). 1° *Proceedings of the Symposium on Safety of Structures;* 2° *Proceedings of the Symposium on Prestressed concrete and Composite Beams.*

Il signale également trois fascicules multicopiés :

1° *Rapport du XVI*[e] *Congrès international de Chimie pure et appliquée*, tenu à Paris du 18 au 24 juillet 1957 (extraits);

2° Cours du Conservatoire National des Arts et Métiers. *Leçons sur les plastiques*. Livre I, *Matériaux de la plastochimie et de la plasturgie*, par PIERRE DUBOIS;

3° La Forêt privée. *Bulletin trimestriel au service des Amis de la Forêt*, par CHARLES CHAVET;

GÉOMÉTRIE. — *Espaces homogènes symétriques harmoniques.*

Note de M. **ANDRÉ-CLAUDE ALLAMIGEON**, présentée par M. Joseph Pérès.

Si un espace homogène symétrique G/H est harmonique, ou bien il est simplement harmonique, ou bien le groupe G est semi-simple. Le deuxième cas a été étudié dans une Note précédente; dans le premier cas, on se ramène aux espaces à groupe nilpotent.

1. Soit G/H un espace homogène symétrique; soit $\mathfrak{g}$ (resp. $\mathfrak{h}$) l'algèbre de Lie de G (resp. H); $\mathfrak{h}$ est le sous-espace des points fixes d'un automorphisme involutif σ de $\mathfrak{g}$; $\mathfrak{m}$ désignera le sous-espace propre de σ correspondant à la valeur propre -1. Une métrique invariante sur G/H sera définie par la donnée sur $\mathfrak{m}$ d'une forme quadratique B non dégénérée invariante par ad(H). Pour que G/H soit harmonique relativement à cette métrique, il faut et il suffit ([1]) que, pour tout $X \in \mathfrak{m}$, les valeurs propres $\alpha_i(X)$ de Ad(X) soient de la forme

$$\alpha_i(X) = k_i\sqrt{B(X, X)} \qquad (k_i = \text{Cte}); \tag{1}$$

pour que l'espace soit simplement harmonique, il faut et il suffit que pour tout $X \in \mathfrak{m}$, Ad(X) soit nilpotent.

Désignons par B_0 la restriction à $\mathfrak{m}$ de la forme de Killing de $\mathfrak{g}$; si l'espace est harmonique, B_0 est proportionnelle à B, donc est soit identiquement nulle, soit non dégénérée.

LEMME 1. — *Soit un espace homogène* G/H *symétrique tel que* B_0 *soit identiquement nulle; alors le radical* $\mathfrak{r}$ *de* $\mathfrak{g}$ *contient* $\mathfrak{m}$.

En effet, $\mathfrak{h}$ et $\mathfrak{m}$ sont orthogonaux relativement à la forme de Killing, donc $\mathfrak{m}$ est dans l'orthogonal de $\mathfrak{g}$, donc dans $\mathfrak{r}$ d'après le critère de Cartan.

LEMME 2. — *Soit un espace homogène symétrique* G/H *à groupe effectif, tel que* B_0 *soit non dégénérée; alors* G *est semi-simple* ([2]).

Nous savons en effet qu'il existe *une décomposition de Levi-Malcev*, $\mathfrak{g} = \mathfrak{r} + \mathfrak{s}$, *invariante par* σ ([3]); $\mathfrak{r}$ étant l'orthogonal de $[\mathfrak{g}, \mathfrak{g}]$,

$$B_0(\mathfrak{r}\cap\mathfrak{m}, [\mathfrak{g}, \mathfrak{g}]\cap\mathfrak{m}) = \{0\};$$

or on voit facilement que

$$[\mathfrak{g}, \mathfrak{g}]\cap\mathfrak{m} = [\mathfrak{g}, \mathfrak{r}]\cap\mathfrak{m} + \mathfrak{s}\cap\mathfrak{m} \qquad \text{(somme directe)},$$

et comme $\mathfrak{m} = \mathfrak{m} \cap \mathfrak{r} + \mathfrak{m} \cap \mathfrak{s}$ et que B_0 est non dégénérée, on en déduit :

$$[\mathfrak{g}, \mathfrak{r}] \cap \mathfrak{m} = \{0\}.$$

$[\mathfrak{g}, \mathfrak{r}]$ étant invariant par σ, on a donc $[\mathfrak{g}, \mathfrak{r}] \subset \mathfrak{h}$; et comme c'est un idéal de $\mathfrak{g}$, $[\mathfrak{g}, \mathfrak{r}] = \{0\}$. La non-dégénérescence de B_0 entraîne alors $\mathfrak{r} \cap \mathfrak{m} = \{0\}$; donc $\mathfrak{r} \subset \mathfrak{h}$, mais c'est un idéal de $\mathfrak{g}$, d'où $\mathfrak{r} = \{0\}$. C. Q. F. D.

2. Supposons G/H harmonique ; le cas où G est semi-simple a été étudié dans ([4]); s'il n'en est pas ainsi, on doit avoir $\mathfrak{m} \subset \mathfrak{r}$. Or, sur $\mathfrak{r}$, les racines de $\mathfrak{g}$ sont des formes linéaires ; comme B est non dégénérée et si $\dim(\mathfrak{m}) > 1$, la condition (1) entraîne que $k_i = 0$.

Théorème 1. — *Si l'espace homogène symétrique* G/H *est harmonique relativement à une métrique invariante par* G, *alors, ou bien il est simplement harmonique, ou bien* G *est semi-simple.*

Supposons donc l'espace simplement harmonique; on a

$$\mathfrak{m} \subset \mathfrak{r} \quad \text{donc} \quad \mathfrak{m} + [\mathfrak{m}, \mathfrak{m}] \subset \mathfrak{r}.$$

On vérifié aisément que $\mathfrak{m} + [\mathfrak{m}, \mathfrak{m}]$ est un idéal de $\mathfrak{g}$; démontrons qu'il est nilpotent :

a. Si $X \in \mathfrak{m}$, par hypothèse $\mathrm{Ad}(X)$ est nilpotent.

b. Soit $X \in [\mathfrak{m}, \mathfrak{m}]$; $[\mathfrak{m}, \mathfrak{m}] \subset [\mathfrak{r}, \mathfrak{r}]$, idéal nilpotent de $\mathfrak{r}$: donc il existe n tel que, quel que soit $Z \in \mathfrak{r}$, $\mathrm{Ad}(X)^n[X, Z] = 0$, c'est-à-dire, $\mathrm{Ad}(X)^{n+1} Z = 0$; *a fortiori*, $\mathrm{Ad}(X)$ est nilpotent sur $\mathfrak{m} + [\mathfrak{m}, \mathfrak{m}]$.

Inversement, si $\mathfrak{m}$ est contenu dans idéal nilpotent, pour tout $X \in \mathfrak{m}$, $\mathrm{Ad}(X)$ *est nilpotent sur* $\mathfrak{g}$, et G/H est simplement harmonique.

Théorème 2. — *Pour qu'un espace homogène symétrique* G/H *muni d'une métrique invariante par* G, *soit simplement harmonique, il faut et il suffit que* $\mathfrak{m}$ *soit dans le plus grand idéal nilpotent de* $\mathfrak{g}$.

Remarquons, d'après les résultats obtenus ici et dans ([4]), que la propriété, pour un espace homogène symétrique, d'être harmonique ne dépend pas du choix de la métrique invariante; plus précisément elle ne dépend que de la structure d'espace affine symétrique définie par la connection affine canonique de G/H.

([1]) Allamigeon, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 121. Dans cette Note, j'avais commis l'erreur de supposer $B = B_0$; les résultats obtenus sont cependant valables sous la forme exprimée ici.

([2]) Ce lemme a déjà été démontré par A. Lichnerowicz.

([3]) G. D. Mostow, *Amer. J. Math.*, 78, 1956, p. 200-221 (corollaire 5-2, p. 214).

([4]) Allamigeon, *loc. cit.*

CALCUL ÉLECTRONIQUE. — *Résolution des problèmes de statistique à l'aide des nombres premiers.* Note de M. **Samuel Sabliet**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le nombre et la complexité des problèmes de statistique n'ont cessé de croître, surtout depuis l'apparition de la carte perforée et principalement des gros calculateurs électroniques tels que les ordinateurs. La grande rapidité de calcul des ordinateurs, leur logique interne et leur nombre élevé de mémoires « adressables », leur permettent de résoudre facilement de tels problèmes.

Ces problèmes de statistique peuvent se décomposer en deux parties :

1° Détermination et comptage des combinaisons d'observations;

2° Interprétation des résultats.

Nous nous proposons de n'examiner ici que la première partie qui est celle présentant le plus de difficultés pratiques.

1. *Principes de base de résolution.* — Les résultats des observations diverses sont codés et transformés en cartes perforées, une carte représentant un ensemble d'événements déterminés. A chaque observation est affectée une ou plusieurs des colonnes de la carte et le poids de l'observation est un nombre qu'on perfore dans les colonnes. Ainsi à l'observation m sera affectée la colonne c ($1 \leqq c \leqq 80$), son poids sera p ($0 \leqq p \leqq 9$) dans le cas où p peut être $p > 9$, on lui affectera deux colonnes ou plus.

Un problème étant posé, le nombre et la forme des combinaisons est connu; il est donc très facile d'affecter à chaque combinaison une des mémoires adressables de l'ordinateur qui, après avoir déterminé une combinaison, ajoutera 1 à la mémoire correspondante. Ainsi lorsque toutes les cartes auront été lues et examinées, la somme du contenu des mémoires de comptage sera égale à la somme totale des cas.

2. *Modes de codification.* — Le poids des observations est en général un nombre (les lettres peuvent être employées, mais l'interprétation est alors moins souple qu'avec les chiffres). Les nombres peuvent être quelconques, cependant nous nous proposons de démontrer l'avantage que présente dans certains cas l'emploi des nombres premiers. A titre d'exemple nous citerons les codifications employées pour les statistiques d'accidents de la circulation.

Une ou plusieurs cartes sont créées par accident et dans ces cartes nous pourrions avoir les affectations suivantes :

a. Heure de l'accident : colonnes 9-10;

b. Département : colonnes 15-16

(les poids des observations sont ici les heures mêmes et le numéro du département);

c. Type de la route : colonne 21.

	Poids.
Autoroute	1
Route nationale	2
Chemin départemental	3

Ainsi les accidents survenus sur les routes nationales du département de Seine-et-Oise, entre 12 et 13 h, seront obtenus immédiatement par la machine en examinant les colonnes 9-10, 15-16 et 21. Si nous indiquons dans le programme que la combinaison désirée correspond à la mémoire 1705 par exemple, chaque fois que la machine rencontrera :

Col. 15-16	78
Col. 21	2
Col. 9-10	12

elle appellera la mémoire 1705, ajoutera 1 à son contenu et renverra le résultat en 1705. Après le passage de toutes les cartes, il suffira de consulter la mémoire 1705 et le nombre qu'elle contiendra sera celui des accidents recherchés.

3. *Intervention des nombres premiers.* — Nous voyons déjà apparaître dans cet exemple les difficultés de détermination des mémoires. En effet, s'il est très simple de n'examiner qu'un seul cas particulier par carte, le problème se complique considérablement lorsqu'il s'agit de ventiler toutes les combinaisons possibles. C'est là qu'interviennent avec succès les nombres premiers qui, n'étant divisibles que par eux-mêmes, donnent par multiplication entre eux un nombre qui ne peut être obtenu qu'une fois et une seule.

En effet, si nous considérons des nombres premiers : $a, b, c, d, \ldots, n$, les produits quels qu'ils soient de plusieurs de ces nombres : ab, bc, cd, abc, acd, bcd, sont tels qu'ils ne peuvent être obtenus qu'une seule fois, en aucun cas, un produit abc ne sera égal au produit pn ou $ijkl$.

Considérons donc maintenant les codifications suivantes établies à l'aide des nombres premiers :

Soit l'examen des collisions entre deux véhicules A et B.

Au véhicule A pourraient être affectées les colonnes 62-63; au véhicule B pourraient être affectées les colonnes 64-65 avec les poids suivants :

Voiture de tourisme	11
Camionnette	13
Camions	17
Autobus	19
Bicyclette	29
Etc.	

Si nous voulons ventiler toutes les collisions possibles entre les deux

véhicules A et B, il suffira, pour chaque carte, de multiplier le contenu des colonnes 62-63 par celui des colonnes 64-65, de consulter une table de référence et nous obtiendrons de suite et sans risque d'erreur l'adresse de la mémoire correspondant à la collision. Ainsi :

$$11 \times 11 = 121, \qquad 121 \rightarrow 1300,$$
$$11 \times 13 = 143, \qquad 143 \rightarrow 1301,$$
$$13 \times 11 = 143, \qquad 143 \rightarrow 1301,$$
$$11 \times 29 = 319, \qquad 319 \rightarrow 1305.$$

Nous réduisons une table à 2 n^2 termes et 2 entrées en une table à n^2 termes et entrée unique. De plus la supériorité des nombres premiers est encore plus grande lorsqu'il s'agit de rechercher une combinaison prépondérante parmi plusieurs possibles.

Nous désirons par exemple isoler tous les accidents dans lesquels sont impliqués des bicyclettes, ceci dans le but d'une étude particulière. Le code caractérisant une bicyclette est : 29.

Opérons le produit

$$P = (\text{col. } 62\text{-}63)(\text{col. } 64\text{-}65),$$

et la division

$$\frac{P}{29} = a + \text{Reste},$$

on élimine ← non —— R = o ? —— oui → il y a un cycle.

Ainsi, une seule multiplication au départ nous permet de tester toutes les combinaisons voulues et de rechercher les combinaisons prépondérantes par une simple division et ceci sans aucun risque d'erreurs.

4. *Conclusion.* — Remarquons que nous n'avons cité ci-dessus que des exemples simples de combinaison avec deux observations seulement, mais le principe demeure et présente un intérêt d'autant plus grand que le nombre des opérations est plus grand. En effet, alors qu'avec des nombres ordinaires, les difficultés d'analyse et de contrôle croissent en fonction du nombre d'observations et du nombre de poids, notre méthode conduit à un volume d'opérations qui demeure constant si complexe que soit le problème.

La mise en œuvre est d'autant plus intéressante qu'elle fait intervenir des machines pour lesquelles les temps de multiplication, de test, de division sont de l'ordre de la milliseconde et qui, en plus, lisent directement les données sur bandes magnétiques, ce qui accélère la vitesse d'exécution.

Avec de telles machines l'emploi des nombres premiers pour la résolution des problèmes de statistique est indiscutable, car il apporte la facilité de programmation, la sécurité absolue en éliminant toutes les coïncidences éventuelles et une augmentation très importante de la rapidité de calcul.

ASTRONOMIE INSTRUMENTALE. — *Extension de certaines techniques d'observation aux télescopes de grands diamètres*. Note de M[lle] **Marguerite Chopinet**, MM. **Georges Courtès** et **Charles Fehrenbach**, présentée par M. André Danjon.

Caractéristiques d'un instrument destiné au télescope de 193 cm de l'Observatoire de Haute-Provence et permettant d'utiliser toute l'étendue des faisceaux issus du télescope pour y introduire commodément les instruments d'optique les plus variés et en particulier, le prisme objectif à champ normal.

Les résultats obtenus avec les prismes objectifs de 16 et 40 cm de diamètre (1) ont confirmé l'intérêt qu'il y a à utiliser des objectifs d'un diamètre encore supérieur et si possible les grands télescopes eux-mêmes. Les plus grands télescopes de Schmidt ne pouvant que très difficilement dépasser 1 m d'ouverture, G. Courtès (2), (3) et J. Ring (4) ont imaginé des dispositifs qui, placés au foyer des grands télescopes classiques, permettent d'en augmenter le rapport d'ouverture tout en conservant les avantages des appareils à faisceaux peu inclinés dans un champ suffisamment étendu, de l'ordre de 1°. Ces dispositifs sont particulièrement adaptés à l'emploi rationnel des filtres interférentiels et ont donné des résultats comparables à ceux des plus grands télescopes de Schmidt [photographie de noyaux d'émission dans les galaxies et photographie de la matière intergalactique (5), (3)].

Des appareils analogues, mais formant des faisceaux de rayons parallèles sur une partie du trajet de la lumière ont été utilisés dès 1911 par Fabry, Buisson et Bourget et depuis 1951 par G. Courtès pour l'application des techniques interférentielles à l'étude des nébuleuses gazeuses faibles. Bien que tous ces appareils aient été décrits plusieurs fois dans la littérature (6), (7), ils semblent avoir été peu remarqués et A. B. Meinel a publié récemment la description d'un instrument basé sur le même principe pour l'équipement du télescope de Mac Donald (8).

La meilleure correction des aberrations est obtenue avec un collimateur du type anastigmat (3), (9). La pupille de sortie est suffisamment éloignée du collimateur (dans notre instrument 70 mm) et permet d'utiliser en faisceaux parallèles, des appareils très variés : filtres, interféromètres, polariseurs, prismes, réseaux, etc. Le plan focal du télescope est aussi facilement accessible et peut recevoir des réticules et des fentes; on peut constituer ainsi des spectrographes à grand champ.

L'application que nous envisageons ici est celle du prisme objectif à champ normal de Fehrenbach.

Caractéristiques des prismes.

	Diamètre (mm).	Épaisseur (mm).	Longueur d'onde normale (non déviée) (Å).	Verres (Parra-Mantois).
Prisme I	108	30	4 070	C 1137 et 2157
Prisme II	108	108	4 200	C 1137 et 2060

Les deux prismes choisis sont du type à deux éléments comme notre nouveau prisme de 40 cm de diamètre; leurs faibles dimensions permettent de les coller au baume pour limiter les pertes de lumière. Nous disposons de chambres variées, notamment de 250 et 500 mm de distance focale.

L'un de nous a fait en décembre 1955 un essai préliminaire sur le télescope de 120 cm de l'Observatoire de Haute-Provence. Le prisme II placé directement dans le faisceau du télescope a confirmé la haute luminosité qu'on peut attendre d'un tel dispositif. Nous avons atteint la magnitude 13 en 5 m de pose sur des plaques Kodak II *a* 0 (dispersion 120 Å/mm vers 4 000 Å, correspondant à la chambre de 500 mm).

Les recherches effectuées avec cet appareil seront consacrées principalement :

1° à l'extension de la classification spectrale;

2° la recherche des étoiles particulières;

3° la spectrographie et la spectrophotométrie des Galaxies proches;

4° la détermination des vitesses radiales des Galaxies lointaines.

(1) Ch. Fehrenbach, *Symposium de Manchester*, 1955, *Astronomical Optics*, p. 371.

(2) G. Courtès, *Publ. Obs. Haute-Provence*, 2, n° 19, 1951, p. 3.

(3) G. Courtès, *Astronomical Optics*, 1955, p. 195.

(4) J. Ring, *Astronomical Optics*, 1955, p. 381.

(5) G. Courtès, *Publ. Obs. Haute-Provence*, 2, n° 34, 1952.

(6) O. Struve, *Sky and Telescope*, janvier 1955.

(7) L. H. Aller, *Gaseous Nebulæ*, p. 17, Chapman et Hall, éd.

(8) A. B. Meinel, *Astr. phys. J.*, 124, 1956, p. 652.

(9) J. Ring, *Colloque International de Spectrographie interférentielle de Bellevue* (France), 1957 (sous presse).

(*Observatoire de Haute Provence.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur le champ du neutrino à deux composantes.* Note (*) de M. **Takehiko Takabayasi**, présentée par M. Louis de Broglie.

La structure du champ du neutrino à deux composantes est étudiée d'un nouveau point de vue, conduisant à la manifestation de nouvelles propriétés symétriques et de nouvelles lois de conservations du champ.

1. Le neutrino à deux états est décrit par un spineur à deux composantes,

satisfaisant à l'équation d'onde [1]

(1) $$\partial_0 \varphi + \sigma_k \partial_k \varphi = 0 \qquad \left(\partial_0 = \frac{\partial}{\partial x_0},\ x_0 = ct\right).$$

Pour faire manifester la structure réelle du champ, nous introduisons d'abord le quadrivecteur S_μ par [2]

(2) $$S_k = \varphi^\dagger \sigma_k \varphi, \qquad S_4 = i\varphi^\dagger \varphi,$$

qui a les propriétés

(3) $$S_0 \equiv S_4/i = \varphi^\dagger \varphi \geqq 0,$$

(4) $$S_\mu^2 = 0.$$

De plus S_μ satisfait à

(5) $$\partial_\mu S_\mu = 0.$$

En vertu de (3) et (5), S_0 peut se considérer comme la densité de nombre des particules distribuées dans l'espace, et chacune de ces particules est supposée comme se mouvant avec la vitesse $v_k = cS_k/S_0$. La relation (4) s'exprime alors $\vec{v}^2 = c^2$, ce qui indique que chacune des particules distribuées dans l'espace est toujours en mouvement avec la vitesse de la lumière (en général, pourtant, en trajectoire curviligne).

On peut ainsi supposer un ensemble continu des particules de masse propre nulle, c'est-à-dire un fluide relativiste sans masse propre, comme l'image du champ du neutrino.

2. Ensuite, nous introduisons le spineur φ^Γ qui est « conjugué de hélicité » à φ, par

(6) $$\varphi^\Gamma = \Gamma \varphi^*,$$

Γ étant la matrice définie par ses propriétés [3]

(7) $$\Gamma^\dagger \Gamma = 1, \qquad \Gamma^T = -\Gamma, \qquad \sigma_k^T = -\Gamma^{-1} \sigma_k \Gamma.$$

Formons maintenant le vecteur complexe (à trois dimensions)

(8) $$\xi_k = (\varphi^\Gamma)^\dagger \sigma_k \varphi,$$

et séparons-le en sa partie réelle et sa partie imaginaire : $\xi_k = \beta_k^1 + i\beta_k^2$.

On peut alors vérifier que β_k^1, β_k^2 et $S_k \equiv \beta_k^3$ sont des vecteurs réels (à trois dimensions) orthogonaux l'un à l'autre et de la même longueur S_0. Il est commode d'employer des vecteurs unitaires b_k^r, $(r = 1, 2, 3)$, définis par

$$b_k^r = \frac{\beta_k^r}{S_0}, \qquad (r = 1, 2, 3).$$

Ils satisfont aux

(9) $$b_k^r b_k^s = \delta_{rs}, \qquad b_i^s b_k^s = \delta_{ik},$$

formant un système de référence orthogonal à trois dimensions à chaque point de l'espace.

On peut démontrer ([4]) que le spineur original φ peut se représenter d'une façon équivalente par l'ensemble des quantités

$$\{ S_0,\ b_k^r \}. \tag{10}$$

Les variables $\{ b_k^1,\ b_k^2 \}$ servent seulement à spécifier l'orientation de rotation dans le plan normal à $\vec{c}$. On peut ainsi considérer chaque particule qui compose le fluide comme un très petit disque, qui se déplace avec la vitesse de la lumière toujours dans la direction normale au plan du disque, et qui tourne avec une certaine vitesse angulaire telle qui est dérivable de $\{ b_k^r \}$.

3. Nous pouvons établir que le contenu de l'équation d'onde (1) est représenté en terme de nos variables de base (10), par les quatre équations réelles du mouvement suivantes :

$$\partial_0 S_0 + \partial_k (S_0 b_k^3) = 0, \tag{5}$$

$$S_0 b_k^3 \partial_0 b_k^r - \partial_k (S_0 b_k^r) = 0 \qquad (r = 1,\ 2), \tag{11}$$

$$b_k^1 \partial_0 b_k^2 = -(1/2)\, \varepsilon_{klm} b_k^s \partial_l b_m^s, \tag{12}$$

où ε_{klm} est le symbole alternant. Ces équations-ci sont dérivées, avec (9), de la densité de Lagrange :

$$\mathcal{L} = -(\hbar c/2)\, S_0 \left(b_k^1 \partial_0 b_k^2 + \frac{1}{2} \varepsilon_{klm} b_k^s \partial_l b_m^s \right) - \lambda^{rs} (b_k^r b_k^s - \delta_{rs}),$$

$\lambda^{rs} = \lambda^{sr}$ étant des variables redondantes.

4. Maintenant considérons diverses relations qui sont dérivables des équations de base. Le tenseur énergie-impulsion du champ $T_{\mu\nu}$ est donné par

$$T_{\mu k} = -(\hbar c/2)\, S_0 b_i^s \partial_\mu b_j^s \qquad [(k,\ i,\ j) : \text{permutation paire de } (1,\ 2,\ 3)], \tag{13a}$$

$$T_{\mu 4} = i (\hbar c/2)\, S_0 b_l^1 \partial_\mu b_l^2, \tag{13b}$$

ce qui satisfait aux relations de conservation :

$$\partial_\nu T_{\mu\nu} = 0 \qquad (\partial_4 = \partial/\partial x_4,\ x_4 = ict).$$

De plus, on peut montrer que $T_{\mu\nu}$ satisfait aussi à $\partial_\mu T_{\mu\nu} = 0$, ce qui se récrit comme

$$\partial_\mu (S_0 b_i^s \partial_\mu b_j^s) = 0, \tag{14a}$$

$$\partial_\mu (S_0 b_l^1 \partial_\mu b_l^2) = 0. \tag{14b}$$

On voit que l'équation (14a) est invariante par rapport à la rotation arbitraire dans l'espace-r; c'est-à-dire la transformation

$$b_k^r \rightarrow b_k'^r = C^{rs} b_k^s, \qquad \text{avec} \quad C^{rt} C^{st} = \delta_{rs}, \tag{15}$$

où C^{rs} sont des paramètres de rotation. D'autre part on peut déduire aussi des relations, $\partial_\mu (S_0 b_k^r \partial_\mu b_k^3) = 0$, qui constituent, avec (14b), une relation générale :

$$\partial_\mu (S_0 b_k^r \partial_\mu b_k^s) = 0.$$

Celle-ci est encore *covariante sous la transformation* (15) et signifie d'autres nouvelles relations de conservations.

Ensuite nous pouvons dériver des relations

$$T_{\mu\nu} - T_{\nu\mu} = \partial_\rho \mathfrak{M}_{\mu\nu\rho}, \qquad \text{avec} \quad \mathfrak{M}_{\mu\nu\rho} = -i(\hbar c/2)\,\varepsilon_{\mu\nu\rho\sigma} S_\sigma,$$

qui indiquent la loi de conservation de moment angulaire du champ, montrant en même temps que la densité de moment angulaire interne est donnée par

$$S_0 \Sigma_k \equiv (1/ic)\,\mathfrak{M}_{ijk} = (\hbar/2)\, S_0 b_k^2 \qquad [(k, i, j) : \text{permutation paire de } (1, 2, 3)],$$

c'est-à-dire que le spin de particule est

$$(16) \qquad \Sigma_k = (\hbar/2)\, b_k^2 = (\hbar/2c)\, v_k, \qquad \text{et donc} \quad \vec{v}.\vec{\Sigma} = +(1/2)\,\hbar c.$$

Ainsi le spin est confondu avec la vitesse $\vec{v}$. Cette simplification caractéristique est en accord avec l'image du disque pour la particule.

D'ailleurs, (16) indique que le disque tourne et se déplace *à la main droite.*

Finalement, $T_{\mu\nu}$ satisfait aussi à $T_{\mu\nu} S_\nu = 0$.

Des sujets pareils à celui de cette Note sont étudiés par M. D. Bohm et par M. J.-P. Vigier.

(1) H. Weyl, *Z. Phys.*, 56, 1929, p, 330; W. Pauli, *Handb. Phys*, 24, n° 1, 1933, p. 226. Dans cette Note, les indices romains vont de 1 à 3, tandis que les indices grecs vont de 1 à 4; on adopte la convention de sommation sur les indices répétés.

(2) Dans cette Note, * signifie le conjugué complexe, † le conjugué hermitique et T le transposé.

(3) Dans la représentation usuelle des matrices σ_k, on a $\Gamma = -i\sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$.
L'équation de mouvement à laquelle φ^Γ satisfait est $\partial_0 \varphi^\Gamma - \sigma_k \partial_k \varphi^\Gamma = 0$. Ainsi qu'il est connu, le champ du neutrino à deux composantes est équivalent au champ de Majorana; ceci n'est que le spineur à quatre composantes donné par $\psi = 1/\sqrt{2}\begin{pmatrix} \varphi \\ \varphi^\Gamma \end{pmatrix}$ dans sa représentation où γ_5 est diagonal; *cf.* Serpe, *Physica*, 18, 1952, p. 295.

(4) T. Takabayasi et J. P. Vigier, *Prog. Theor. Phys.*, 18, n° 6, 1957.

(*Institut Henri Poincaré.*)

SEMI-CONDUCTEURS. — *Effet de bande d'impuretés dans le Germanium dopé au Zinc, à très basse température.* Note (*) de M. **Wladimir Mercouroff**, présentée par M. Louis de Broglie.

Des échantillons de Germanium, fortement dopé au Zinc (10^{16} à 10^{17} at./cm^3), et compensés à l'antimoine, peuvent présenter à basse température une conductivité électrique et un effet Hall variable avec le champ électrique. En particulier, le signe de l'effet Hall peut changer avec le champ électrique appliqué.

Nous avons étudié la conductivité électrique et l'effet Hall dans des

échantillons de germanium dopés au zinc et compensés à l'antimoine. Le zinc est une impureté divalente présentant deux niveaux individuels situés approximativement à 3.10^{-2} eV et 6.10^{-2} eV au-dessus de la bande de valence [1]. L'antimoine est une impureté de type N, opposé à celui du zinc.

Les concentrations de zinc utilisées sont suffisantes pour obtenir un phénomène de bande d'impuretés, par couplage entre les niveaux individuels; elles sont de l'ordre de 10^{16} atomes de zinc par centimètre cube, et les concentrations d'antimoine sont de même ordre de grandeur mais légèrement inférieures.

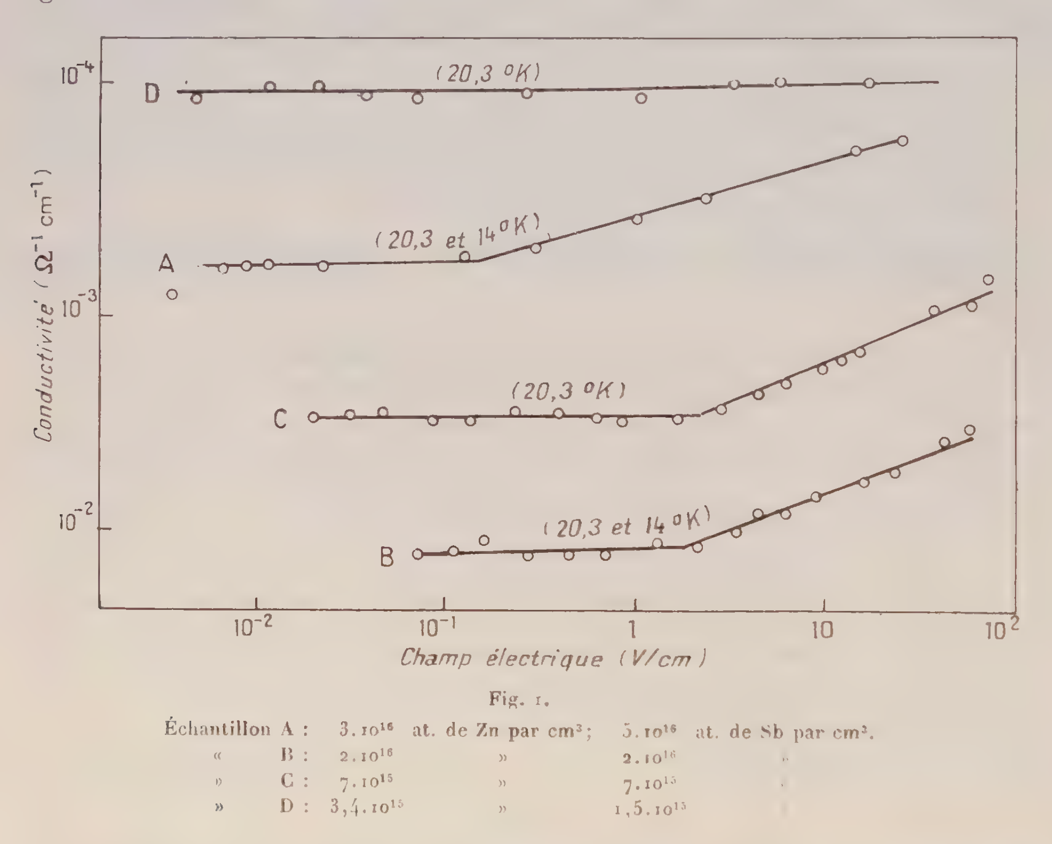


Fig. 1.

Échantillon A :	3.10^{16}	at. de Zn par cm³;	5.10^{16} at. de Sb par cm³.
« B :	2.10^{16}	»	2.10^{16}
» C :	7.10^{15}	»	7.10^{15}
» D :	$3,4.10^{15}$	»	$1,5.10^{15}$

Les mesures d'effet Hall et de conductivité ont été faites dans toute la gamme de température depuis le point triple de l'hydrogène (14° K) jusqu'à la température ordinaire. Un comportement curieux s'est manifesté aux très basses températures et a été attribué au phénomène de bande d'impuretés :

1° *Anomalie de conductivité.* — Au-dessous d'une certaine température (20 à 30° K), la conductivité est constante avec la température (ce qui est compatible avec la bande d'impuretés), mais variable avec le champ électrique créant le courant dans l'échantillon.

La figure 1 donne les résultats pour quelques échantillons, valables pour 20,3 et 14° K. Après un palier aux faibles champs, la conductivité semble croître comme la racine carrée du champ.

2° *Anomalie d'effet Hall.* — L'effet Hall est normalement P et la valeur du coefficient de Hall ne dépend pas du courant. A basse température, ce coefficient varie avec le courant en restant indépendant du champ magnétique appliqué; il peut alors même changer de signe en devenant de type N quand le courant croît.

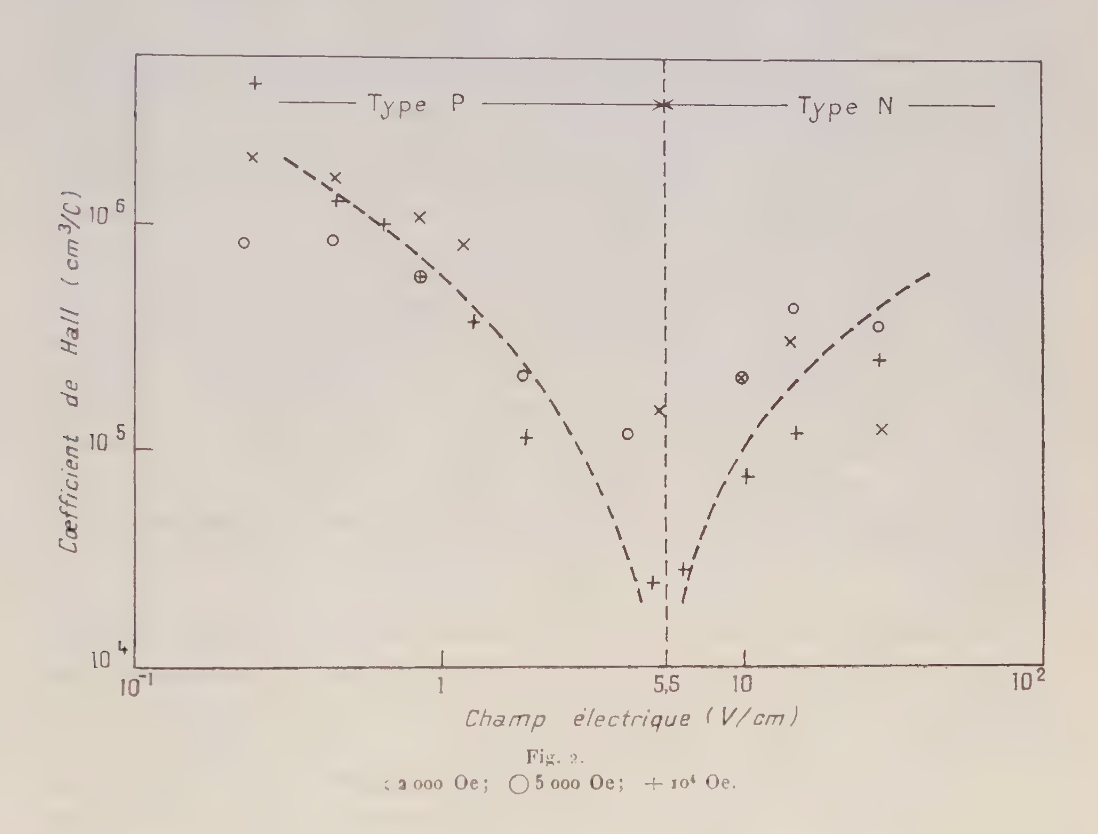


Fig. 2.

× 2 000 Oe; ○ 5 000 Oe; + 10^4 Oe.

La figure 2 montre la variation du coefficient de Hall pour l'échantillon B, pour une température de 20,3° K.

Toutes les mesures sont faites en courant continu, avec des appareils à très fortes impédances d'entrée. Les fluctuations sont importantes et rendent les mesures difficiles.

(*) Séance du 3 février 1958.

(1) W. W. Tyler et H. M. Woodbury, *Phys. Rev.*, 102, 1956, p. 647.

SEMI-CONDUCTEURS. — *L'effet redresseur des contacts germanium-électrolyte.*
Note de (*) MM. **Georges Déjardin**, **Guy Mesnard** et **Alexandre Dolce**, transmise par M. Louis Néel.

Cet effet a été étudié à l'aide d'impulsions brèves. La superposition d'une tension continue, qui polarise le contact, entraîne d'importantes variations résultant vraisemblablement de la modification de la barrière superficielle du germanium.

On sait que l'effet redresseur des contacts germanium-métal non « formés » dépend peu de la nature du métal, mais essentiellement de la structure du germanium au voisinage de la surface. L'effet plus complexe observé avec un contact électrolytique a été étudié en appliquant une tension continue réglable à laquelle on superposait, dans l'un et l'autre sens, des impulsions d'amplitude et de largeur variables.

La tension continue (de l'ordre du volt) agit sur les propriétés du contact; les impulsions (de l'ordre d'une dizaine de volts) assez courtes (quelques microsecondes) et répétées peu souvent (afin de ne pas trop modifier le contact) permettent d'obtenir les caractéristiques courant-tension. On a examiné ainsi l'effet redresseur en laissant de côté les différences de potentiel de contact, la valeur zéro étant attribuée à la tension d'impulsion correspondant à un courant total nul. Mais on a tenu compte des chutes de tension dans le bain et dans la masse du germanium; elles étaient réduites au minimum en opérant sur un contact de faible section relative.

Nous indiquerons succinctement les résultats obtenus avec du germanium de type N, monocristallin et à longue durée de vie, préalablement poli au CP 4 [1], l'électrolyte étant une solution décinormale d'acide chlorhydrique. Sans appliquer de tension continue, on observe un effet redresseur dans le même sens qu'avec un contact germanium-métal. Il tend à disparaître sous l'action d'une tension agissant dans le sens « direct » (électrolyte positif par rapport au germanium), le courant inverse augmentant alors considérablement. Le rôle de la tension continue qui, à elle seule, ne donne naissance qu'à un courant relativement très faible, est de provoquer la « polarisation » du contact. Celle-ci n'est d'ailleurs pas instantanée et il en est de même pour sa disparition. En appliquant une impulsion assez longue dans le sens inverse normal, on peut effectivement suivre, pendant quelques dizaines de microsecondes, le rétablissement progressif du redressement, se traduisant par la diminution du courant. Des impulsions courtes laissent la polarisation inchangée et donnent la caractéristique (qui ne pourrait être déduite de mesures statiques) du contact dans un état bien déterminé.

L'effet redresseur subsiste lorsque la tension continue est appliquée

dans l'autre sens. Cependant, il varie un peu avec la tension; si celle-ci est assez élevée, le courant inverse augmente généralement. Ainsi, quand la tension de polarisation passe, par exemple, de + 1 V à — 3 V, le courant inverse diminue beaucoup, se stabilise, et enfin croît plus ou moins.

Ces variations de l'effet redresseur s'interprètent par l'intervention des ions de l'électrolyte qui, mis en mouvement par la tension continue, doivent agir sur la charge superficielle du germanium et, par suite, sur la hauteur de la barrière de potentiel. Quand on polarise dans le sens direct, les ions positifs se dirigent vers la surface du germanium et tendent à neutraliser sa charge électronique spontanée; la barrière s'affaisse et l'effet redresseur s'atténue beaucoup. Par contre, la barrière tend à s'élever si la tension continue change de sens; la densité des trous devient alors très grande dans le germanium au voisinage du contact, ce qui peut entraîner finalement une augmentation du courant inverse. L'effet des variations de la hauteur de la barrière sur le courant mesuré doit être d'autant plus accusé que le courant d'électrons l'emporte davantage sur le courant de trous. Les tensions continues appliquées dans le sens direct produisent réellement les plus fortes variations de courant, mais il est probable qu'elles ont aussi une influence plus grande sur la hauteur de la barrière. Avec les tensions inverses, l'accroissement de la densité des trous exercerait, par suite de la neutralisation des ions négatifs, une action stabilisatrice.

Les caractéristiques obtenues en régime statique, qui présentent un double changement de concavité, ont un aspect déjà indiqué par Brattain et Garrett ([2]), dont les expériences semblent montrer que le courant direct dépend du nombre d'électrons et le courant inverse du nombre de trous présents dans le germanium à la limite de la barrière. En effet, la polarisation du contact par une tension directe rend le courant d'électrons plus ou moins prépondérant, le contraire ayant lieu avec une tension inverse. Quant à la forme très particulière des courbes ([3]), elle s'expliquerait à partir des considérations suivantes :

La tension effectivement appliquée serait la résultante de la « tension d'électrode », variable avec le courant, donnée par la formule :

$$v_1 = v_0 + \mathrm{C}\,\mathrm{Log}\left(1 + \frac{|i|}{i_0}\right)$$

(dans laquelle les constantes C et i_0 ont des valeurs différentes suivant le sens du courant, C changeant d'ailleurs de signe avec i; une zone de transition existe pour les très faibles courants) et, d'autre part, de la tension habituelle v_2 agissant alors sur une barrière qui évolue du fait de la polarisation. Sous l'action d'une tension directe, la barrière s'abaisse et, en général, v_1 est faible par rapport à v_2. Si la tension est inverse et l'effet

redresseur à peu près stabilisé, on peut admettre l'expression

$$v_2 = \frac{kT}{e}\,\mathrm{Log}\left(1 + \frac{i}{i_0}\right).$$

Les résultats relatifs à du germanium de type P peuvent s'interpréter d'une manière analogue.

(*) Séance du 10 février 1958.

(1) J. R. HAYNES et W. SHOCKLEY, *Phys. Rev.*, 81, 1950, p. 835,

(2) *Bell Syst. Techn. J.*, 34, 1955, p. 129-176.

(3) L'interprétation est, bien entendu, entièrement différente pour les caractéristiques à double changement de concavité obtenues avec des contacts germanium-métal (G. MESNARD et A. DOLCE, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 42).

MAGNÉTISME. — *Étude expérimentale de la cinétique des moments magnétiques dans le fer au-dessus du point de Curie.* Note de Mme **MAGDA ERICSON** et M. **BERNARD JACROT**, transmise par M. Louis Néel.

On étudie la cinétique des fluctuations de l'aimantation dans le fer au-dessus du point de Curie par l'analyse de la diffusion inélastique des neutrons lents. Les résultats sont en accord avec des prévisions faites par de Gennes avec un modèle de Heisenberg.

On sait qu'à la température du point de Curie et dans son voisinage il apparaît à l'intérieur d'une substance ferromagnétique de très fortes fluctuations d'aimantation (1). Les neutrons sont sensibles à ces fluctuations qui sont responsables d'une forte anomalie de diffusion (2). Van Hove (3), puis Elliott (4) et de Gennes (5) ont proposé une forme explicite de la fonction de corrélation caractérisant ces fluctuations. L'étude par la diffusion des neutrons de la partie spatiale de cette fonction a déjà donné lieu à divers travaux (6). Nous avons ici étudié l'évolution dans le temps de cette fonction de corrélation c'est-à-dire la cinétique des fluctuations.

On peut traiter l'évolution dans le temps des fluctuations d'aimantation à l'aide d'une équation de diffusion

$$\frac{\partial M}{\partial t} = \Lambda \nabla^2 M,$$

où Λ est un coefficient de diffusion que nous déterminons expérimentalement.

La section efficace différentielle $d\sigma/dE$ donnant le nombre de neutrons diffusés par unité d'intervalle d'énergie a la forme

$$\frac{d\sigma}{dE} = \frac{C}{K_1^2 + K^2}\,\frac{\Lambda K^2}{\Lambda^2 K^4 + \omega^2},$$

où C est une constante, ω le changement d'énergie des neutrons, $\vec{K}$ le change-

ment de quantité de mouvement des neutrons et K_1 le paramètre d'ordre à courte distance qui intervient dans la partie spatiale de la fonction de corrélation.

Nous avons étudié la forme spectrale des neutrons diffusés à un angle de 4° en fonction de la température d'un échantillon de fer. Le fer est du fer armco d'une épaisseur de 3,5 mm. Il reçoit un faisceau de neutrons approximativement monochromatiques d'une longueur d'onde de 4,5 Å (énergie correspondante 3.10^{-3} eV). Ces neutrons sont obtenus à partir des neutrons issus d'un canal de pile par un sélecteur mécanique ([7]). La forme de la raie diffusée est analysée par une méthode de temps de vol.

L'analyse est faite de la façon suivante : on commence par déterminer K_1 à partir de l'intensité totale du spectre diffusé. En première approximation cette intensité ne dépend pas du paramètre d'inélasticité Λ, qui a pour effet de déformer la raie spectrale sans en changer l'aire. L'aire expérimentale est donc très sensiblement égale à ce qu'elle serait dans l'approximation élastique où $\Lambda = 0$. Ceci donne une détermination de K_1. La correction à apporter pour tenir compte de l'inélasticité ne dépasse pas 2 %. Connaissant ce paramètre d'espace K_1 on étudie la déformation du spectre en fonction de Λ. Cette étude conduit à de longs calculs, chaque longueur d'onde du spectre diffusé recevant une contribution de toutes les longueurs d'onde présentes dans le spectre incident. Les calculs ont été faits à l'aide d'une machine électronique. On cherche ensuite qu'elle est la valeur de Λ qui annule l'aire comprise entre la courbe expérimentale et les courbes calculées ; cette aire est composée de trois parties, une partie centrale et des ailes dont on ajoute les valeurs absolues ; leur somme algébrique est nulle d'après la façon dont nous avons déterminé K_1.

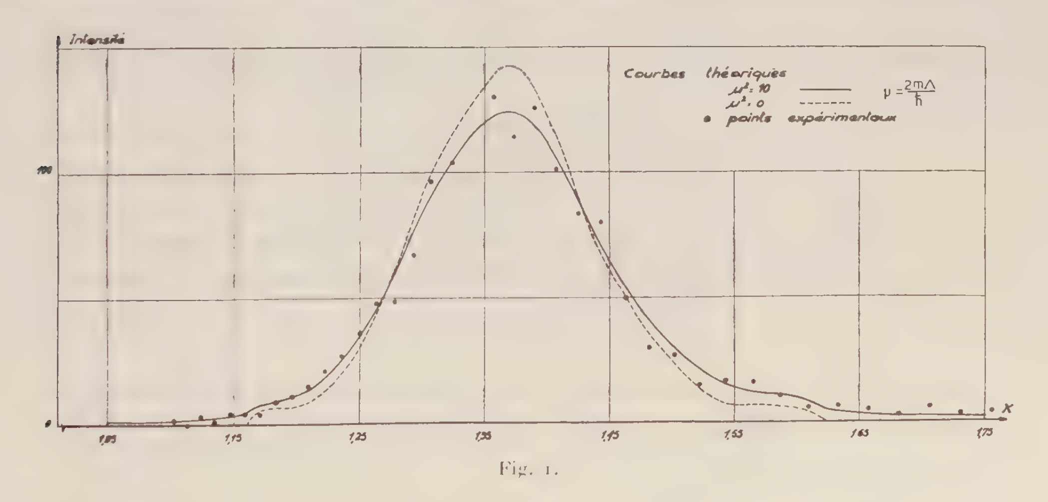


Fig. 1.

Ce travail a été fait pour les températures de 826 et 792°C. Les valeurs obtenues pour K_1 sont en excellent accord avec celles précédemment déterminées par nous. La figure 1 montre, pour la température de 826° l'accord

entre les points expérimentaux et la courbe calculée pour la valeur $2m\Lambda/\hbar = 3{,}1$. On montre à titre de comparaison le spectre qu'on obtiendrait si la diffusion était élastique.

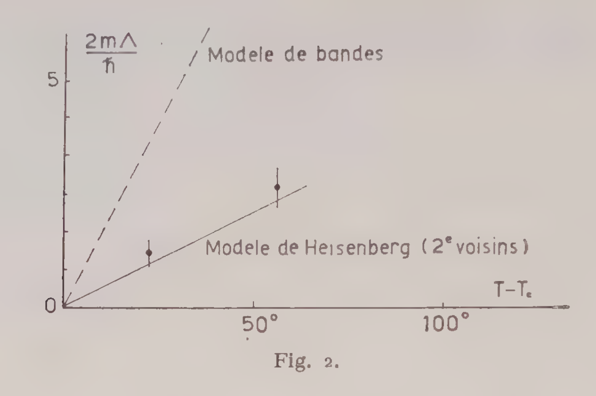


Fig. 2.

La valeur du paramètre Λ a été calculée par de Gennes (5) dans deux modèles : un modèle strict d'Heisenberg et un modèle de bandes. La figure 2 montre que les valeurs expérimentales sont en accord avec les estimations faites dans le modèle d'Heisenberg, à condition de prendre des interactions magnétiques entre seconds voisins.

(1) Néel, *J. Phys. Rad.*, **3**, 1932, p. 160.

(2) Palevsky et Hughes, *Phys. Rev.*, **92**, 1953, p. 202; Squires, *Proc. Phys. Soc.*, A **67**, 1954, p. 248.

(3) Van Hove, *Phys. Rev.*, **95**, 1954, p. 1374.

(4) Elliott et Marshall, *Rev. Mod. Phys.* (sous presse).

(5) De Gennes, *Thèse*, Paris, 1957.

(6) Gersch, Shull et Wilkinson, *Phys. Rev.*, **103**, 1956, p. 525; Lowde, *Rev. Mod. Phys.* (sous presse); Galula, Jacrot et Mangin, *Colloque Pierre Weiss de magnétisme*, Strasbourg, juillet 1957.

(7) Gobert et Jacrot, *J. Phys. appl.* (sous presse).

ÉLECTRONIQUE. — *Stabilisateurs de tension et de courant à transistors.* Note (*) de MM. **Étienne Cassignol** et **Georges Giralt**, transmise par M. Charles Camichel.

Les auteurs exposent les principes de réalisation d'un générateur de courant et d'un générateur de tension à transistors. Ils indiquent ensuite comment le couplage de ces deux éléments peut permettre la réalisation d'une alimentation stabilisée susceptible de performances élevées.

Le principe du générateur de courant que nous proposons découle du schéma indiqué figure 1. Obtenir un courant constant revient à imaginer un dispositif permettant de réaliser une résistance différentielle théori-

quement infinie, pratiquement la plus élevée possible. Or, les caractéristiques des transistors tension collecteur, courant collecteur à courant de base constant peuvent être représentées par des droites légèrement inclinées vis-à-vis de l'axe des abscisses, ce qui conduit à une résistance différentielle insuffisamment élevée. Pour augmenter la résistance différentielle du transistor de puissance T_1, c'est-à-dire pour que la caractéristique V_c (I_c) en fonction de I_b soit une droite aussi horizontale que possible, le courant

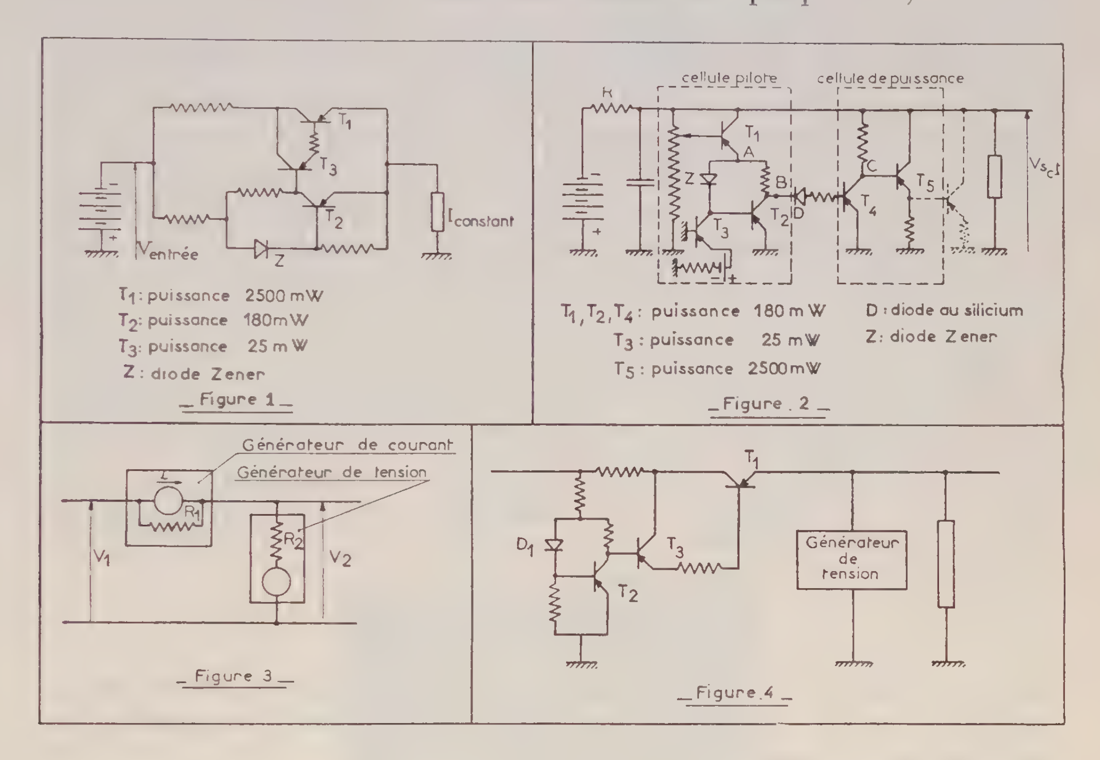


Figure 1 _Figure 2_ _Figure 3_ _Figure 4_

de base doit être modifié. Cette modification peut être obtenue sur le montage de la figure 1 en diminuant la tension du point A prise en valeur absolue quand la tension du collecteur croît en valeur absolue : c'est le rôle de la cellule constituée par le transistor T_2 et la diode Z. La linéarité de la plage de régulation peut être enfin améliorée par l'adjonction non obligatoire d'ailleurs, d'un troisième transistor T_3.

Le générateur de tension que nous avons également mis au point est représenté figure 2. Ce dispositif peut être décomposé en deux cellules distinctes : une cellule pilote et une cellule de puissance.

La cellule pilote comprend elle-même deux éléments. Le premier, constitué par les transistors T_2 et T_3 et la diode Z permet de fixer la tension du point A à l'entrée de la cellule à une valeur constante donnée par la diode Z. Le transistor T_3 est seulement utilisé pour la polarisation de la diode Z, il peut être remplacé par une simple résistance. Le deuxième

élément ne comprend que le transistor de commande T_1 : il permet, par l'intermédiaire du potentiomètre, d'obtenir une tension ajustable dans une certaine plage de variation.

La cellule de puissance est constituée par les transistors T_4 et T_5, T_4 fonctionne en inverseur de phase, les tensions des points B et C variant en sens contraire. Le transistor de puissance T_5 permet de débiter un courant fonction de la résistance branchée entre l'émetteur et la masse. Les avantages qui résultent de la séparation de la cellule fixant la tension et de la cellule débitant le courant résident dans le fait que toute dérive en fonction de la charge est éliminée et que la puissance de sortie peut être augmentée simplement en insérant des transistors de puissance en parallèle sur le transistor T_5 (en pointillé sur la figure 2) sans nullement modifier les performances du système. Ce générateur de tension complété en amont par une résistance R susceptible d'absorber les variations de tension du secteur constitue déjà une très bonne alimentation stabilisée.

Mais les performances d'un tel dispositif peuvent être très nettement augmentées en réalisant le montage représenté figure 3 constitué par le couplage d'un générateur de courant et d'un générateur de tension, tels que nous les proposons. On obtient ainsi une alimentation stabilisée à coefficient de régulation amont très élevé.

En effet, les coefficients de régulation amont $A = \Delta V_1/\Delta V_2$ et aval $B = \Delta V_2/\Delta I_2$ s'écrivent respectivement :

$$(1) \qquad A = \frac{R_1 + R_2}{R_2}, \qquad B = \frac{R_2 R_1}{R_1 + R_2}.$$

Si le coefficient de régulation aval ne dépend que du générateur de tension ($R_2 \ll R_1$) le coefficient de régulation amont est grandement amélioré par le générateur de courant.

Les montages décrits ci-dessus nous ont permis d'obtenir les résultats suivants : Pour le générateur de courant (*fig.* 1) il a été possible d'atteindre une résistance différentielle de 1 000 Ω pour un débit de 300 mA et pour une plage de variation de tension de 8 à 16 V. Le générateur de tension (*fig.* 2) dont la différence de potentiel peut être fixée à une valeur constante comprise entre 8 et 12 V nous a permis autour de 10 V de limiter l'écart de tension à 10 mV pour un débit variant de 0 à 300 mA et à 20 mV pour un débit variant de 0 à 500 mA. Il faut noter enfin qu'on peut toujours limiter la variation de tension de sortie à 10 mV pour une charge pouvant atteindre 2 à 3 A en utilisant alors des transistors de puissance travaillant avec un coefficient d'utilisation moins élevé.

Dans les dispositifs proposés, on obtient en couplant le générateur de courant et le générateur de tension une alimentation stabilisée fournissant un courant maximum de 300 mA. Par suite, l'augmentation de la puissance

de sortie du générateur de tension ne présente un intérêt certain du point de vue du montage global que si l'on peut augmenter le débit du générateur de courant. Cet accroissement peut être obtenu par une variante de montage du générateur de courant indiquée sur la figure 4.

(*) Séance du 10 février 1958.

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Construction d'un générateur d'impulsions rectangulaires* 100 kV. Note (*) de M. **Jean Gardez**, présentée par M. Louis de Broglie.

La tension normale de fonctionnement dans un microscope électrostatique à émission chaude est de 20 kV environ, et de l'ordre de 60 kV pour le type classique à transmission. Il serait fort utile, pour de nombreuses applications, de pouvoir augmenter cette tension. Nous avons tenté d'y parvenir en alimentant le microscope par des impulsions. Les claquages entre électrodes dans le vide dynamique sont, en général à l'origine de la limite des tensions utilisables en régime normal. Comme il est prouvé aujourd'hui [1] que le claquage change de régime lorsque la durée d'application de la tension diminue et atteint la zone de transition de 10^{-4} s, il est permis d'espérer une augmentation très notable de la tension utile en adoptant des impulsions de durée nettement inférieure.

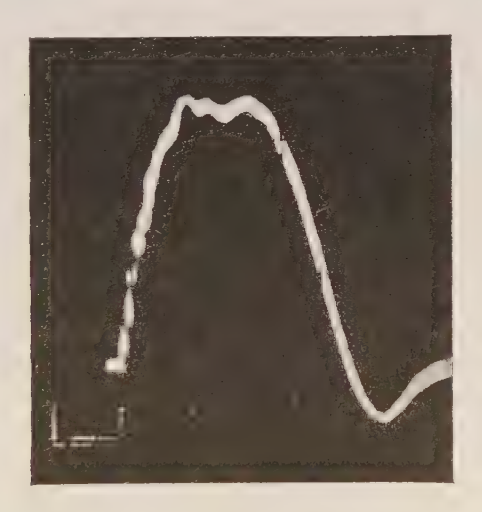


Fig. 1. — Échelle : 1 μs.

A cet effet nous avons construit un générateur d'impulsions, caractérisé par :

— une tension d'utilisation de 100 kV;

— une durée d'impulsion de 2 μs;

— une fréquence de répétition de 200.

L'enregistrement oscillographique (*fig.* 1) prouve que la tension finale appliquée au microscope, présente assez bien la forme rectangulaire indispensable au succès de l'expérience.

Le schéma adopté, de principe classique, est formé d'une ligne à retard chargée sous 50 kV et déchargée dans une impédance égale à son impédance caractéristique $Z = 400\ \Omega$; un transformateur d'impulsions élève la tension de 25 kV fournie par la ligne aux 100 kV nécessaires (*fig.* 2). La source primaire de tension continue est un groupe redresseur monophasé — 50 périodes — une alternance alimentée par un transformateur 220/60 000 V, avec un point milieu à la masse; la diode est un tube à rayons X, 20 mA (T.65).

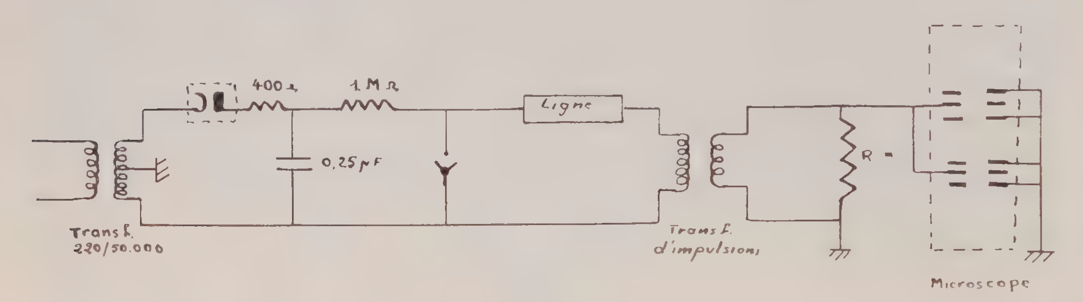


Fig. 2.

La ligne à retard est formée de cinq cellules identiques présentant une self de 80 μH et une capacité de 500 pF. Les selfs sont des solénoïdes bobinés sur des cylindres isolants (diamètre 4 cm; longueur 10 cm). La capacité de chaque cellule est constituée par trois groupes en parallèle de quatre condensateurs LCC 500 pF 20 kV_{eff} de découplage de télévision. La puissance moyenne dissipée par la capacité de chaque cellule est faible 1,7 W par élément, sauf pour l'élément terminal que supporte 6,6 W, ce qui justifie le choix des condensateurs adoptés.

L'interrupteur est un éclateur rotatif à trois électrodes.

Le transformateur d'impulsions présente les caractéristiques suivantes :

— puissance de pointe 1,6 MW;

— rapport de transformation 1/4.

La forme rectangulaire des impulsions primaires est conservée si :

1° la résistance du circuit secondaire ramenée au primaire est égale à l'impédance caractéristique de la ligne;

2° les selfs du transformateur ont une valeur très réduite. La forte capacité que présente l'utilisation (microscope) de l'ordre de 100 pF rend négligeables les capacités primaire et secondaire du transformateur.

Le noyau a été réalisé en ferroxcube. Il se compose de 12 pièces en C d'une section de 50 cm² et d'une longueur de 40 cm. L'induction est de

l'ordre de 0,3 W/m²; le nombre de spires primaires est de 32. L'isolement a été réalisé à l'aide de bandes de téflon de 2/10ᵉ (tenue en impulsion : 40 000 V/mm). L'ensemble est immergé dans l'huile (*fig.* 3).

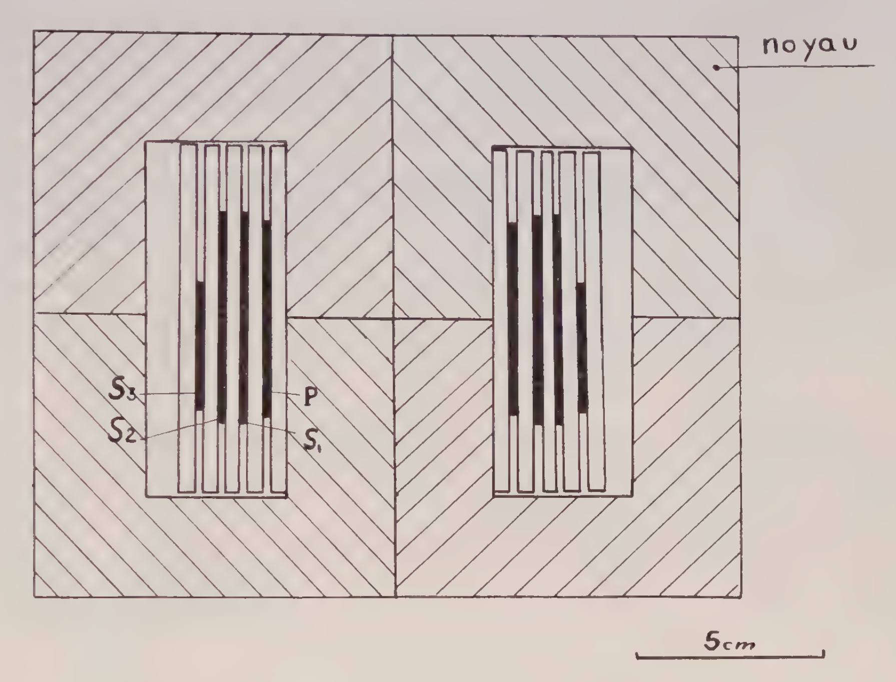


Fig. 3.

Pour la montée de l'impulsion, nous avons obtenu comme constante de temps du circuit équivalent 0,45 μs. L'amplitude des oscillations sur le front d'onde est d'environ 1,05. Comme le montre la figure 1, la rapidité de montée est de 0,51 μs, la chute de tension au sommet de l'impulsion 0,05 environ, la descente s'effectue en 0,82 μs.

(*) Séance du 20 janvier 1958.

(1) R. ARNAL, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1955.

(*Laboratoire d'électronique et de radioélectricité Fontenay-aux-Roses.*)

ÉLECTRICITÉ INDUSTRIELLE. — *Sur l'emploi du fluxmètre Grassot en fréquence industrielle pour la mesure de flux rémanents.* Note (*) de M. **CHRISTIAN MAIZIÈRES**, transmise par M. Louis Néel.

L'auteur montre comment il mesure la valeur prise par le flux d'une bobine après la coupure de son courant d'alimentation. Montant ensuite celle-ci en série avec un redresseur, et alimentant l'ensemble par une tension sinusoïdale de fréquence industrielle, il indique une méthode de mesure du flux qui subsiste dans le noyau pendant l'intervalle de non-conduction.

1. Le montage proposé permet la mesure de la valeur Φ_{r_0} prise par le flux après la coupure du courant dans une bobine à noyau de tôles au silicium soumise à un régime de fonctionnement quelconque.

Deux bobines identiques sont utilisées, de circuit magnétique parfait et de résistances négligeables. L'état d'aimantation de la première est défini par la valeur de Φ_{r_0}; le noyau de la seconde a été au préalable désaimanté dans un champ alternatif décroissant lentement jusqu'à zéro à partir d'une valeur initiale élevée par rapport au champ coercitif.

Une tension sinusoïdale $u = U\sqrt{2}\sin\omega t$, d'amplitude suffisante pour que le point d'ordonnée Φ_{r_0} et d'abscisse nulle soit à l'intérieur du cycle $\varphi(i)$ de chaque bobine, alimente *en série* leurs enroulements principaux. La résultante e des forces électromotrices e_1 et e_2 induites dans les enroulements secondaires de n spires, et *mises en opposition*, est appliquée à un fluxmètre; sa valeur est

$$e = e_1 - e_2 = -n\left(\frac{d\varphi_1}{dt} - \frac{d\varphi_2}{dt}\right),$$

en désignant par φ_1 et φ_2 les flux intantanés dans les deux noyaux.

Lorsque le régime permanent est établi, les flux varient identiquement et les cycles $\varphi_1(i)$ et $\varphi_2(i)$ sont confondus.

A un instant quelconque t_a, postérieur à la stabilisation des cycles, les flux φ_1 et φ_2 ont pour valeur Φ_a et $d\varphi_1/dt = d\varphi_2/dt$. En conséquence, le fluxmètre ne dévie plus, mais il a dévié antérieurement sous l'effet de la variation

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi_1 + \Delta\varphi_2 = (\Phi_a - \Phi_{r_0}) - \Phi_a = -\Phi_{r_0} \qquad \text{soit} \quad |\Delta\varphi| = \Phi_{r_0}.$$

2. Le procédé est applicable à la mesure du flux rémanent Φ_r d'une bobine en série avec un redresseur pendant l'intervalle de non-conduction de celui-ci, l'ensemble étant alimenté sous tension sinusoïdale.

Une méthode de mesure plus directe, qui évite de désaimanter l'un des noyaux avant chaque relevé de Φ_r, consiste à réaliser successivement les opérations définies ci-après et rendues possibles par l'adjonction au montage des inverseurs K et k (*fig.* 1) [1].

a. Mêmes couplages que plus haut des enroulements des deux bobines (K et k respectivement sur les positions A et a). En régime permanent, le fluxmètre n'est traversé par aucun courant par suite de l'identité des cycles asymétriques décrits.

b. Ouverture du circuit principal lorsque $\varphi_1 = \varphi_2 = \Phi_r$ dans l'intervalle de non-conduction du redresseur. Cette opération réalisée au moyen d'un relais commandé par un thyratron n'entraîne aucune déviation du fluxmètre.

c. Mise *en série* des enroulements secondaires (k en b).

d. Mise *en opposition* des enroulements primaires (K en B).

Lorsque le régime permanent est établi après cette dernière manœuvre, le noyau 1 décrit toujours le même cycle, et le noyau 2 le cycle symétrique du précédent par rapport à l'origine des coordonnées [2].

Au moment de la fermeture de K en B, les flux φ_1 et φ_2 ont la valeur Φ_r.
A un instant t_a postérieur à la stabilisation des cycles

$$\varphi_1 = \Phi_a, \qquad \varphi_2 = -\Phi_a \qquad \text{et} \qquad \frac{d\varphi_1}{dt} = -\frac{d\varphi_2}{dt}.$$

Puisque $e = e_1 + e_2$, pendant ce régime permanent le fluxmètre ne dévie plus, mais il a été dévié antérieurement sous l'effet de la variation

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi_1 + \Delta\varphi_2 = (\Phi_a - \Phi_r) + (-\Phi_a - \Phi_r) = -2\Phi_r \qquad \text{soit} \quad |\Delta\varphi| = 2\Phi_r.$$

Ce montage conçu pour la mesure du flux rémanent Φ_r nous a permis également de constater le phénomène suivant pour un noyau de tôles au silicium :

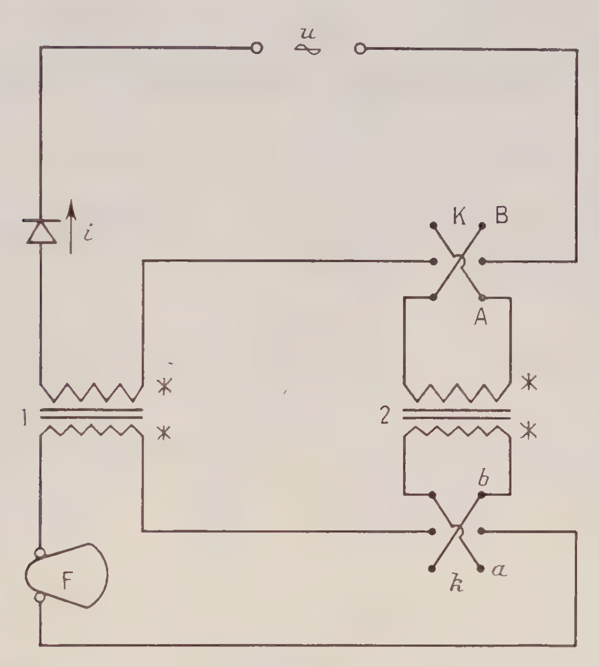


Fig. 1. — Schéma du montage pour la mesure du flux rémanent de bobines identiques en série avec un redresseur.

Supposons que l'ouverture de K ne se produise pas lorsque $|\varphi_1| = |\varphi_2| = \Phi_r$, mais à une époque quelconque de l'intervalle de conduction du redresseur, et soit Φ'_r la valeur prise par le flux après la coupure du courant, le fluxmètre dévie alors sous l'effet de la variation $|\Delta\varphi'| = 2\Phi'_r$.

Or, nous avons remarqué expérimentalement que quelle que soit la valeur de $|\varphi_1|$ et $|\varphi_2|$ comprise entre Φ_r et Φ_m lorsqu'on ouvre le circuit principal, le fluxmètre enregistre très sensiblement la même variation de flux $|\Delta\varphi'| \neq |\Delta\varphi|$. On peut donc conclure qu'après la coupure du courant, le flux prend une valeur pratiquement confondue avec Φ_r, *ce qui dispense de l'obligation d'ouvrir* K *pendant l'intervalle de non-conduction du redresseur*.

Des expériences analogues réalisées en courant continu nous ont conduit au même résultat : le flux rémanent Φ'_r est légèrement supérieur à Φ_r mais l'écart relatif $(\Phi'_r - \Phi_r)/\Phi_r$ reste de l'ordre de 1 % quel que soit l'état de saturation du matériel.

(*) Séance du 3 février 1958.

(1) Sur la figure 1, les sens relatifs d'enroulements sont indiqués au moyen d'un astérisque placé du côté des entrées.

(2) Nous avons vérifié en courant continu que les cycles asymétriques décrits lorsqu'on fait varier l'intensité entre les valeurs zéro et I_m puis zéro et $-I_m$ sont, après stabilisation, symétriques l'un de l'autre par rapport à l'origine des coordonnées.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude des niveaux excités du* ^{10}B.

Note (*) de Mme **Jeannine Génin**, transmise par M. Frédéric Joliot.

La réaction ^{9}Be$(d, n)^{10}$B a été étudiée avec des deutons d'énergie moyenne $E_d = 0,695$ et $0,570$ MeV.

Les cinq premiers niveaux du ^{10}B ont les énergies d'excitation suivantes : 0,72, 1,72, 2,16, 2,95 et 3,60 MeV. Le niveau $E_x = 2,95$ MeV confirme une étude de Reid. On montre l'existence probable d'un niveau $E_x = 1,20$ MeV.

La réaction ^{9}Be$(d, n)^{10}$B a fait l'objet de nombreuses études (1), (2), (3), dont les auteurs trouvent pour les quatre premiers niveaux excités du ^{10}B des énergies d'excitation en accord avec les valeurs données par Ajzenberg : 0,72, 1,74, 2,15 et 3,58 MeV. Reid (4) dans une étude effectuée à l'aide de deutons de 0,75 MeV signale en plus de quatre niveaux précédents un cinquième niveau pour lequel $Q = 1,74$ MeV, $E_x = 2,88 \pm 0,10$ MeV.

J'ai repris l'étude de cette réaction successivement avec des deutons d'énergie 0,720 et 0,600 MeV. Les irradiations ont été faites à l'aide du générateur type Greinacher du laboratoire de Synthèse atomique d'Ivry. La cible de Be déposée par évaporation thermique sur un disque de cuivre de 0,5 mm d'épaisseur, a une épaisseur de 0,150 mg/cm^2, ce qui correspond à une absorption du faisceau de deutons de 50 keV pour le premier cas et de 60 keV dans le second. L'énergie moyenne des deutons incidents est alors 0,695 MeV dans la première expérience et 0,570 MeV dans la seconde. Les neutrons produits dans la réaction étaient détectés par l'intermédiaire des protons projetés dans la gélatine d'émulsions nucléaires C_2 100 μ. La première irradiation durait 8 h, la seconde 4 h, dans les deux cas le faisceau de deutons avait une intensité de 45 μA.

Les mesures ont été faites au microscope Cooke; seules ont été mesurées les traces de protons faisant un angle γ avec la direction initiale des neutrons tel que l'angle projeté sur le plan de visée α soit inférieur ou égal à 12° et que l'angle de profondeur β soit inférieur ou égal à 9°. L'énergie du neutron est liée à celle du proton projeté par la relation : $E_p = E_n \cos^2\gamma$, $\cos\gamma = \cos\alpha \cos\beta$.

Dans la première expérience, j'ai étudié le spectre d'énergie des neutrons dans l'émulsion placée à 0° par rapport au faisceau de deutons incidents et à 18 cm de la cible; 800 mesures ont été faites au microscope Cooke (objectif × 45, oculaires Nachet × 12) et 500 sur le même microscope (objectif × 95, oculaires × 12). Les résultats sont rassemblés dans les histogrammes (*fig.* 1 et 2) qui représentent le nombre de protons projetés dont

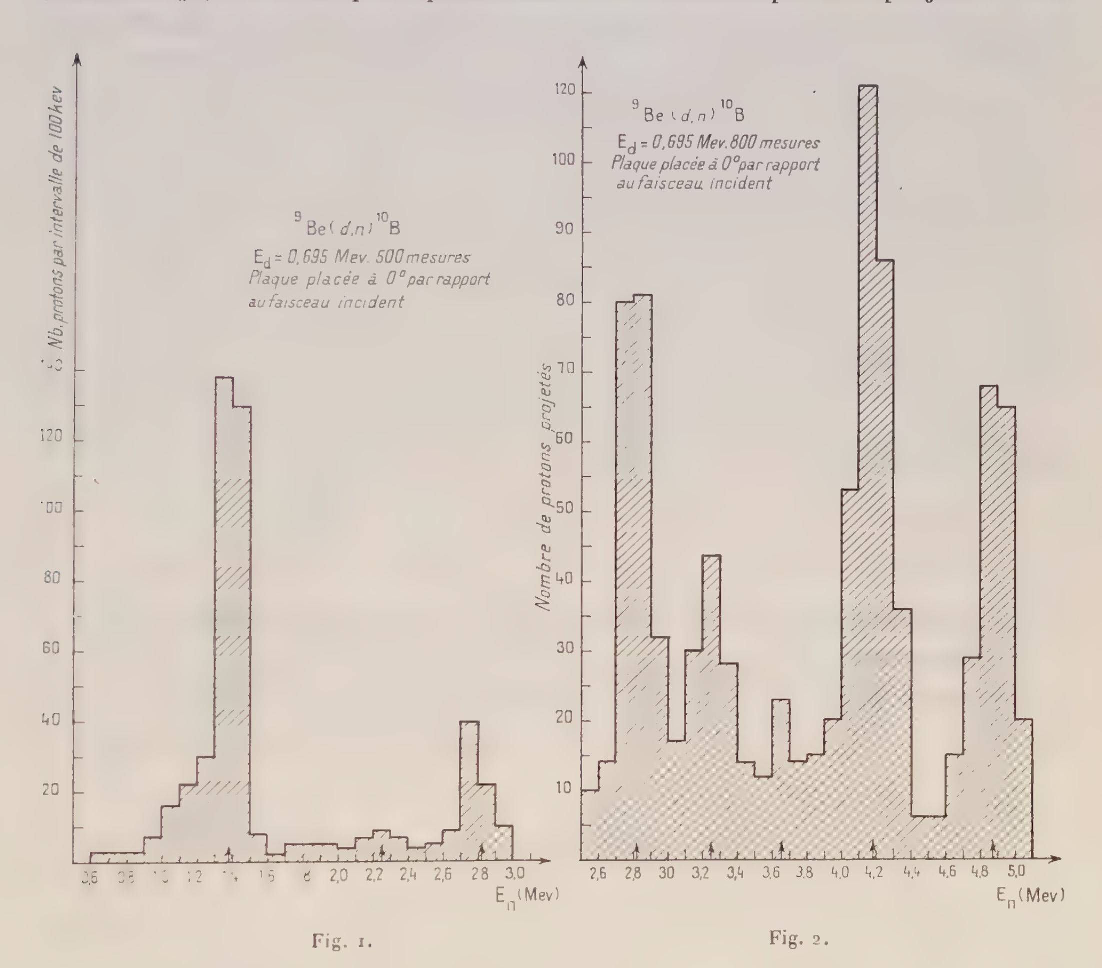


Fig. 1.

Fig. 2.

l'énergie est comprise entre E et E + ΔE, en fonction de l'énergie E des neutrons. ΔE est pris égal à 100 keV. Sept groupes de protons projetés se distinguent nettement. De l'énergie moyenne des neutrons de chaque pic, se déduisent les valeurs de Q, bilans d'énergie et de E_x, énergies d'excitation des niveaux correspondants :

E_n (MeV).........	1,40	2,25	2,82	3,25	3,65	4,18	4,92
Q (MeV).........	0,71	1,57	2,15	2,59	3,02	3,56	4,31
E_x (MeV).........	3,60	2,74	2,16	1,72	1,29	0,75	0,00

Les valeurs des énergies d'excitation sont en bon accord avec les résultats des auteurs précédents. Le niveau pour lequel $Q = 1,57$ MeV et $E_x = 2,74$ MeV confirme le résultat de Reid. Quant au niveau de 1,29 MeV, aucun auteur étudiant la réaction $^9Be(d, n)^{10}B$ ne le signale. Par contre, Robbins [5] en étudiant la réaction $^7Li(\alpha, n)^{10}B$, donne pour les premiers niveaux excités du ^{10}B, les énergies d'excitation suivantes : 0,74; 1,31 et 1,72 MeV. Le deuxième de ces niveaux est tout à fait en accord avec le niveau d'énergie 1,29 MeV. Cependant, si au cours du bombardement par les deutons, une petite quantité de deutérium s'est incluse dans la cible, l'énergie des neutrons émis dans la réaction des deutons sur le deutérium serait 3,6 MeV environ. Il est donc impossible de dire dans cette expérience, si le groupe de neutrons d'énergie 3,65 MeV observé permet de confirmer le niveau de 1,31 MeV trouvé par Robbins, ou bien s'il est dû à une contamination de la réaction (d, d).

Dans la seconde expérience, les mesures du spectre de neutrons ont été faites dans les émulsions placées à 0, 16, 32, 48, 64, 100, 125 et 150° par rapport au faisceau de deutons incidents et à 20 cm de la cible. 4 329 traces ont été mesurées en tout sur le microscope Cooke. Sur tous les histogrammes les cinq pics principaux se détachent nettement, les moyennes des résultats relatifs à ces pics sont :

Q(MeV)..........	0,68	2,16	2,57	3,61	4,34
E_x(MeV).........	3,60	2,18	1,77	0,73	0,00

Les histogrammes relatifs aux éléments situés à de petits angles par rapport au faisceau de deutons incidents ne montrent que les cinq pics dont il vient d'être question. Par contre, ceux qui correspondent aux émulsions situées à 100, 125 et 150° présentent deux pics supplémentaires (*fig.* 3). La moyenne

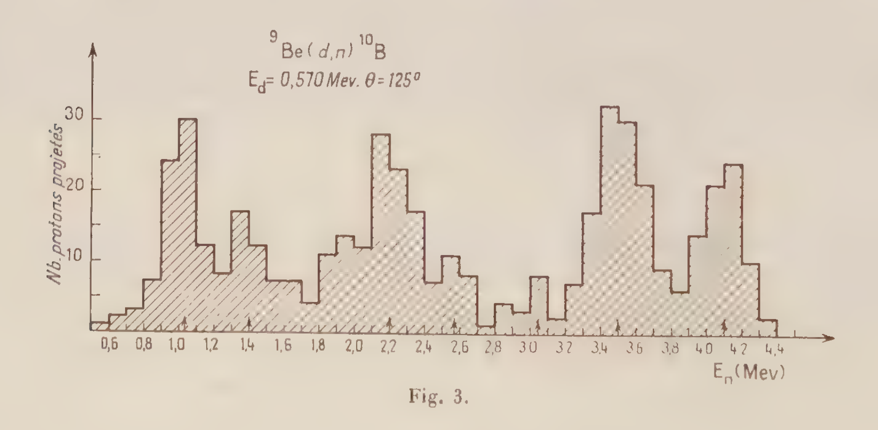


Fig. 3.

des résultats relatifs à ces niveaux est $Q = 1,39$ MeV, $E_x = 2,95$ MeV d'une part et $Q = 3,17$ MeV, $E_x = 1,18$ MeV d'autre part. Le premier correspond dans chaque histogramme à un pic bien net, il confirme le résultat de Reid.

Pour le second, le pic est moins bien dessiné mais il ne peut cette fois, être confondu avec un groupe de neutrons fournis par la réaction (*d*, *d*), l'énergie de ceux-ci serait tout à fait différente.

En conclusion nous pouvons affirmer que les premiers niveaux excités du ^{10}B ont les énergies d'excitation suivantes : 0,72, 1,72, 2,16, 2,95 et 3,60 MeV (en choisissant pour les 1er, 2e, 3e et 5e niveaux les valeurs obtenues dans la première expérience où les statistiques étaient plus importantes) et qu'il y a une grande probabilité d'existence d'un niveau pour lequel $E_x = 1{,}20$ MeV. Ce niveau serait le même que celui vu par Robbins dans l'étude de la réaction $^{7}Li(\alpha, n)^{10}B$, ce qui n'est pas surprenant puisque pour les deux réactions $^{7}Li(\alpha, n)^{10}B$, $^{9}Be(d, n)^{10}B$, la différence de spin isotopique entre le niveau initial du noyau cible et le niveau excité obtenu du noyau final doit être $\Delta T = \pm 1/2$ et que les niveaux fondamentaux du ^{7}Li et du ^{9}Be ont tous les deux un spin isotopique $T = 1/2$.

(*) Séance du 10 février 1958.

(1) F. Ajzenberg, *Phys. Rev.*, **88**, 1952, p. 298.

(2) J. S. Pruitt, C. D. Swartz et S. S. Hanna, *Phys. Rev.*, **92**, 1953, p. 1456.

(3) L. L. Green, J. P. Scanlon et J. G. Willmott, *Proc. Phys. Soc.*, **68 A**, 1955, p. 386.

(4) G. C. Reid, *Proc. Phys. Soc.*, **67 A**, 1954, p. 466.

(5) A. B. Robbins, *Phys. Rev.*, **101**, 1956, p. 1373.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Influence du recul α d'un noyau émetteur d'électrons de conversion interne sur la forme du spectre électronique.* Note (*) de MM. **Roger Foucher** et **Hamlet Vartapetian**, présentée par M. Frédéric Joliot.

On calcule la déformation d'une raie d'électrons de conversion causée par le recul α du noyau émetteur.

Lorsqu'on étudie un rayonnement électronique de conversion interne, il est intéressant de prévoir la forme des raies que donnera le spectromètre β utilisé (1), (2). Dans cette Note nous calculerons la composition des aberrations instrumentales avec l'aberration due au recul α du noyau émetteur (cas du Th c'').

Les aberrations instrumentales de notre spectromètre β solénoïdal à champ uniforme sont calculées exactement (3) et la raie est très bien représentée dans certaines conditions par la fonction

$$g(P) = A \sin^2 \frac{\pi}{2B}(P + B) \qquad (-B < P < +B).$$

Notre spectrographe β n'enregistre que les électrons émis vers l'avant sous un angle $\alpha_0 \pm \Delta\alpha$ (*fig* 1).

Nous devons distinguer les électrons associés à des noyaux se mouvant par recul α vers l'avant donc quittant la source ou vers l'arrière donc pénétrant dans le support. Dans le premier cas les électrons emportent une quantité de mouvement supplémentaire $\Delta P_m \cos\theta$; où θ est l'angle formé par les directions

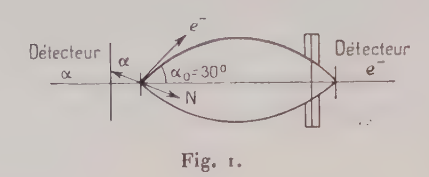


Fig. 1.

de propagation du noyau et de l'électron, et ΔP_m la quantité de mouvement supplémentaire maximum communiquée à l'électron par le recul du noyau ; dans le second cas, si nous admettons que la vie moyenne du niveau excité par l'émission α est longue par rapport au temps de ralentissement du noyau dans le support, les électrons sont émis à l'arrêt à la fin du parcours du noyau et doivent traverser une certaine épaisseur de matière avant de sortir du support. Ils perdent dans ce cas une quantité de mouvement ΔP_R.

Nous calculerons la forme d'une raie d'électrons associés à des noyaux sortant de la source (cas des coïncidences $\alpha - e^-$) ; pour avoir le spectre total, il faut ajouter la raie due aux électrons émis à l'arrêt.

Calcul de la position du centre de gravité de la raie obtenue par coïncidences $\alpha - e^-$. — Le profil de la raie instrumentale est représenté par $g(P)$, celui de l'aberration due au recul par $h(P)$; le profil résultant est donné par le produit de composition

$$(P) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(P') h(P - P') \, dP.$$

On calcule aisément l'abscisse du centre de gravité de la raie finale si l'on prend comme variable non l'angle θ défini plus haut mais $\alpha_0 \psi$, $\beta \xi$ les quatre angles définissant les directions de propagation de l'électron et du noyau par rapport à l'axe du spectromètre et un plan fixe le contenant.

I. Dans le cas où l'on compte les électrons associés à tous les noyaux émis vers l'avant :

$$P_G = \Delta P_m \frac{1}{4\pi^2 \sin\alpha_0 \Delta\alpha} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \times [\cos\alpha_0 \cos\beta + \sin\alpha_0 \sin\beta \cos(\psi - \xi)] \sin\alpha_0 \sin\beta \Delta\alpha \, d\beta \, d\psi \, d\xi,$$

$$P_G = \frac{1}{2} \cos\alpha_0 \Delta P_m \# 0,44 \Delta P_m.$$

Pour la raie A de 24 keV du Th C″, $\Delta P_m \# 3,6.10^{-3} P$, P étant la quantité de mouvement de l'électron et le déplacement relatif du centre de gravité dû au recul α est de 0,16 %.

II. Dans le cas où sont comptés uniquement les électrons associés aux noyaux émis vers l'avant dans un cône de demi-ouverture $\pi/6$ (cas normal des coïncidences $\alpha - e^-$) :

$$P_G = \Delta P_m \frac{1}{4\pi^2 \sin\alpha_0 \Delta\alpha\left(1 - \frac{\sqrt{3}}{2}\right)} \int_0^{\frac{\pi}{6}} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi}$$
$$\times [\cos\alpha_0 \cos\beta + \sin\alpha_0 \sin\beta \cos(\psi - \xi)] \sin\alpha_0 \cos\beta \Delta\alpha \, d\beta \, d\psi \, d\xi,$$
$$P_G \# \frac{\sqrt{3}}{2,2} \Delta P_m.$$

Pour la raie A du Th C″ le déplacement relatif du centre de gravité sera donc de 0,3 %.

Calcul du profil $h(P)$. — Nous prenons comme origine de la variable P, la quantité de mouvement de l'électron, abstraction faite du recul et notons le profil $h(\Delta P)$.

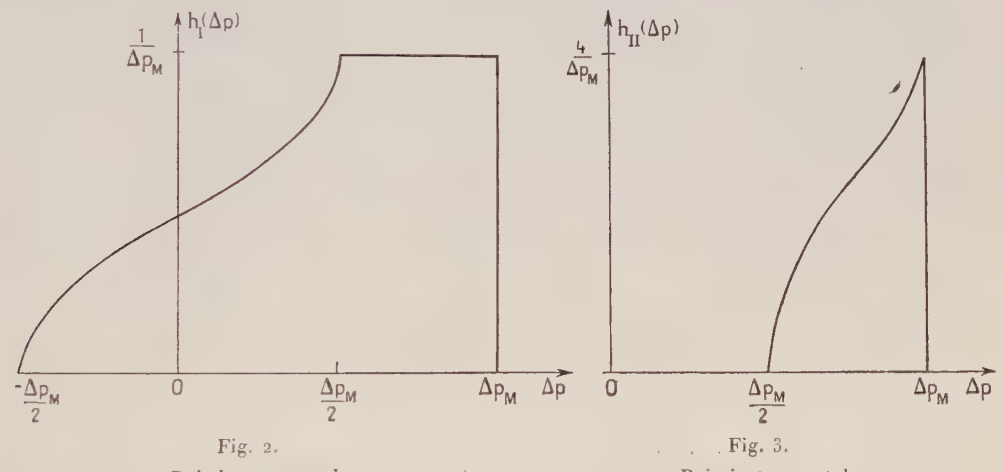


Fig. 2.
a. Raie instrumentale.
b. Raie obtenue par coïncidence $\alpha - e^-$ (cas I).

Fig. 3.
a. Raie instrumentale.
b. Raie obtenue par coïncidence (cas II).

1° les électrons correspondent à tous les noyaux émis vers l'avant (*fig.* 2)

$$h_1(\Delta P) = \begin{cases} \dfrac{1}{\Delta P_m}\left(1 - \dfrac{\arccos}{2\pi}\left[\dfrac{6}{\left(\dfrac{\Delta P_m}{\Delta P}\right)^2 - 1} - 1\right]\right) & \text{pour} \quad |\Delta P| < \dfrac{\Delta P_m}{2}, \\ \dfrac{1}{\Delta P_m} & \text{pour} \quad \dfrac{\Delta P_m}{2} < \Delta P < \Delta P_m; \end{cases}$$

2° les électrons correspondent aux noyaux émis vers l'avant dans un cône de demi-ouverture $\pi/6$ (*fig.* 3)

$$h_{II}(\Delta P) = \frac{1}{\Delta P_m} \frac{\arccos}{\pi}\left(\frac{12}{\left(\dfrac{\Delta P}{\Delta P_m}\right) + 1} - 7\right), \qquad \frac{\Delta P_m}{2} < \Delta P < \Delta P_m.$$

Calcul des profils résultants dans deux cas approchés (*fig.* 4 *et* 5). — Le profil $h(\Delta P)$ sera assimilé à un trapèze dans le cas 1° et à un triangle dans le cas 2°; $f(P)$ sera donné par

$$\frac{1}{2n\,\Delta_0}\int_{-\infty}^{+\infty} h_{\text{I ou II}}(\Delta P')\left[1-\cos\frac{\pi}{n\,\Delta_0}(\Delta P-\Delta P'+n\,\Delta_0)\right]d\Delta P',$$

avec $\Delta_0=(1/2)\Delta P_m$, $n\Delta_0=$ largeur à mi-hauteur de la raie instrumentale.

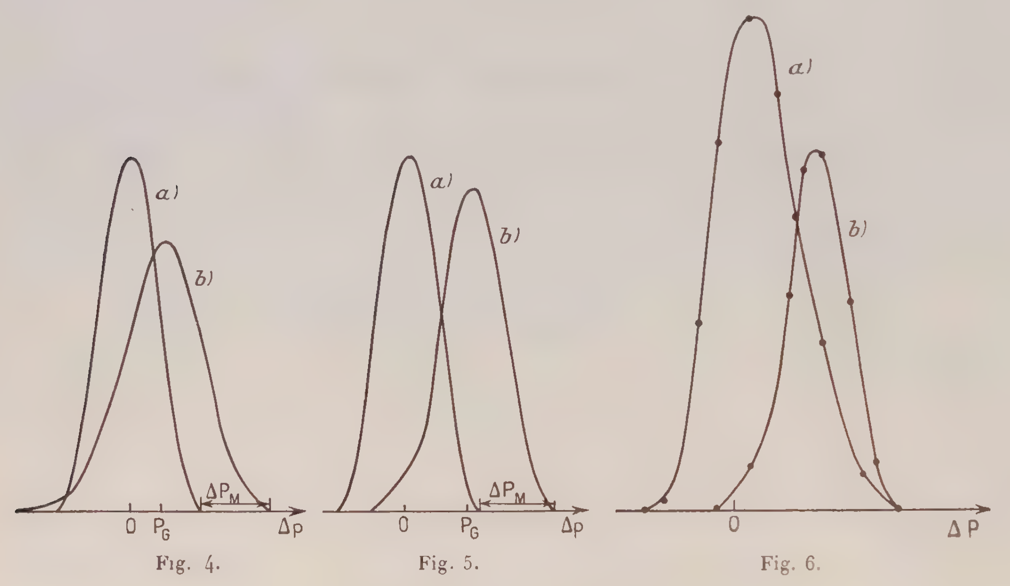


Fig. 4. Fig. 5. Fig. 6.

Fig. 6. — Cas de la raie de conversion L du rayonnement de 40 keV du Th C″.

a. Raie obtenue en spectroscopie simple.

b. Raie obtenue dans la mesure des coïncidences $\alpha - e^-$.

Application au calcul de la forme de la raie de conversion L *de la transition de* 40 keV *du* ^{208}Tl. — Avec la valeur de ΔP_m indiquée plus haut, un pouvoir de résolution du spectromètre pris égal à 0,36 % et une perte relative $\Delta P_R/P$ égale à 0,9 %. Le profil obtenu par spectroscopie simple sera représenté sur la figure 6 *a*, le profil obtenu en spectroscopie à coïncidence sera donné par la figure 6 *b*.

Si le décalage expérimental entre les deux courbes est inférieur à 0,8 ΔP_m on peut affirmer que la source a pénétré dans le support.

(*) Séance du 10 février 1958.

(1) J. B. Bellicard, *Thèse*, Lyon, 1955.

(2) J. Burde et S. G. Cohen, *Phys. Rev.*, 104, n° 4, 1956, p. 1093.

(3) L. Dick, *Thèse*, Paris, 1956.

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE. — *Polarisation dynamique des noyaux du silicium 29 dans le silicium.* Note (*) de MM. **Anatole Abragam**, **Jean Combrisson** et **Ionel Solomon**, présentée par M. Francis Perrin.

L'extension de l'effet Overhauser aux semi-conducteurs a permis d'augmenter considérablement le signal de résonance nucléaire dû au ^{29}Si en saturant la résonance des électrons de conduction d'un échantillon de silicium. La polarisation nucléaire ainsi obtenue se conserve pendant plusieurs minutes à la température ordinaire.

L'extension aux semi-conducteurs de la méthode, proposée par Overhauser [1] et appliquée par Slichter et Carver [2] pour accroître la polarisation nucléaire dans les métaux en saturant la résonance des électrons de conduction, présente les avantages suivants :

a. La faible conductivité de l'échantillon simplifie considérablement le problème de la pénétration du champ de radiofréquence, en particulier pour les hyperfréquences.

b. Du fait du petit nombre des électrons de conduction, les temps de relaxation nucléaires sont beaucoup plus longs que dans les métaux. Ceci permet de séparer complètement dans l'espace et dans le temps les deux opérations, polarisation nucléaire par application d'un champ intense à la fréquence électronique Ω et observation subséquente de cette polarisation à la fréquence nucléaire ω. Ce principe avait déjà été utilisé dans une expérience antérieure [3], où les protons d'une solution de radical paramagnétique en circulation continue traversaient une cavité résonnante où régnait un champ d'hyperfréquence, puis une bobine de résonance nucléaire, extérieure à la cavité.

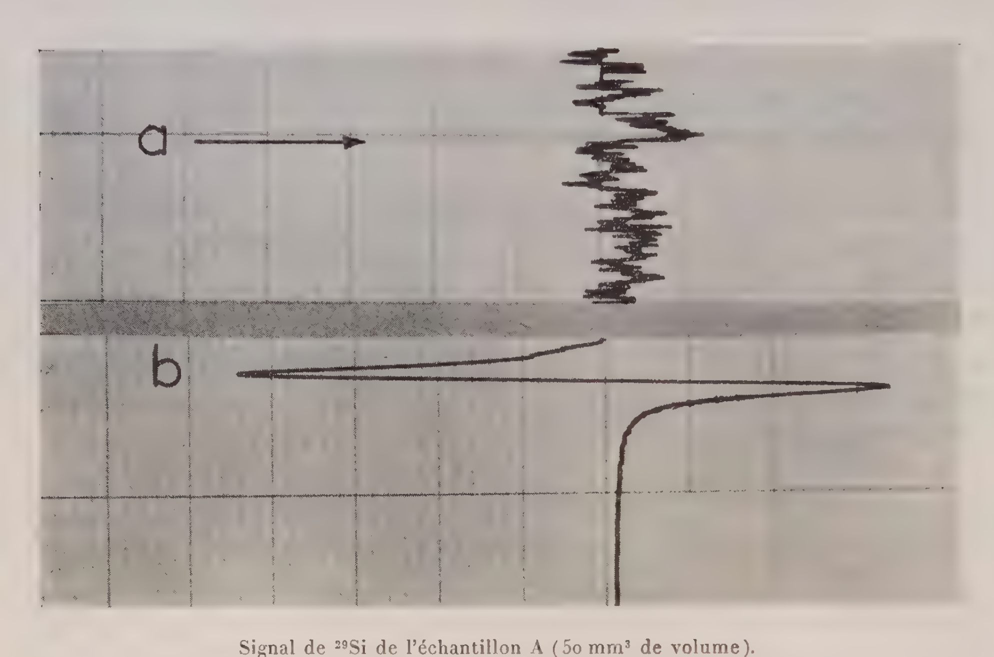
Dans un silicium de type *n*, pour toutes les températures sauf pour celle de l'hélium liquide, les atomes donneurs sont complètement ionisés et la relaxation nucléaire est assurée par les électrons de la bande de conduction. Dans ces conditions et en négligeant tout couplage hyperfin électron-noyau autre que l'interaction de contact de Fermi, l'accroissement de la polarisation de ^{29}Si (qui existe dans la proportion de 4,7 % dans le silicium naturel) est donné en grandeur et en signe par

$$\frac{S}{S_0} = -\frac{\gamma(e)}{\gamma(^{29}\mathrm{Si})}\frac{s}{1+s} = -3\,300\frac{s}{1+s}, \tag{1}$$

où le facteur de saturation $s = \gamma(e) H_1^2 (T_1/\Delta H)$, H_1 est l'amplitude de la composante tournante du champ saturateur, ΔH la demi-largeur à mi-hauteur de la raie électronique qui a une forme de Lorentz et T_1 le temps de relaxation spin-réseau des électrons. Pour des électrons de conduction

$$T_1 = [\gamma(e)\,\Delta H]^{-1} \qquad \text{et} \qquad s = \left(\frac{H_1}{\Delta H}\right)^2.$$

Le signal des noyaux de ^{29}Si est observé à 3300 gauss (2,8 MHz) par la méthode de passage rapide adiabatique ([4]). Avec le mode de détection utilisé (lock-in) le signal a une forme de dérivée de courbe d'absorption (*fig.* 1) et son amplitude mesure en grandeur et en signe la polarisation du ^{29}Si.



Signal de ^{29}Si de l'échantillon A (50 mm³ de volume).

a. Pour une polarisation d'équilibre dans un champ de 3300 gauss à 77° K.

b. Après une saturation partielle de la raie électronique dans un champ de 3300 gauss à 77° K (le gain est réduit 15 fois).

La mesure des temps de relaxation nucléaire des divers échantillons utilisés (de résistivité comprise entre 0,015 et 1 Ω.cm) a donné des valeurs comprises entre 50 s et 1 h, peu sensibles (facteur 2 au plus) aux variations de la température entre 77 et 300° K et du champ magnétique entre 50 et 10 000 gauss. Une étude quantitative a été effectuée sur un échantillon A de 0,06 Ω.cm contenant 5.10^{16} atomes de phosphore par centimètre cube, où le temps de relaxation de 5 mn de ^{29}Si est suffisamment long pour mesurer la polarisation de ^{29}Si sans nécessiter un temps de polarisation prohibitif. La saturation des électrons et la mesure de la polarisation des noyaux étant effectuées dans des aimants différents, des précautions spéciales sont à prendre du fait que le temps de relaxation de ^{29}Si est beaucoup plus court dans le champ du laboratoire (0,4 gauss) qu'en champ élevé : 30 s au lieu de 5 mn pour l'échantillon A.

L'étude de la résonance des électrons de conduction (pour une fréquence de 9200 MHz et un champ de 3300 gauss) nous a confirmé les résultats de A. M. Portis et al. ([5]). La demi-largeur ΔH de la raie est 4 gauss à 77° K. L'échantillon est constitué de grains fins (de diamètre inférieur à 100 μ) en suspension dans la paraffine.

Pour saturer cette raie, le silicium est placé dans une cavité rectangulaire baignant dans l'azote liquide, alimentée par un magnétron fournissant 8 W en régime continu dont 4 W dissipés dans la cavité. Compte tenu du volume ($10\ cm^3$) et du coefficient de surtension de la cavité (800) l'amplitude H_1 est de 0,6 gauss ce qui permet de prévoir $s \simeq 3,8 . 10^{-2} \simeq s/(1+s)$ et $(S/S_0) \simeq 120$.

L'échantillon est irradié à la fréquence Ω pendant 15 mn puis transporté dans le spectrographe à résonance nucléaire où l'on observe le signal du ^{29}Si. La figure montre le résultat obtenu : la polarisation nucléaire est 100 fois sa valeur d'équilibre dans le champ H_0 à la même température. On notera que les signaux sont inversés comme prévu.

La même expérience a été faite dans un champ de 70 gauss pour une fréquence électronique Ω d'environ 200 MHz, avec un champ H. F. plus intense et un échantillon plus grand. Le signal S_0 correspondant à la polarisation d'équilibre dans ce champ étant inobservable, le signal augmenté S a été calibré par comparaison avec le signal d'équilibre dans un champ de 3 300 gauss d'où l'on a déduit un accroissement $(S/S_0) \simeq 1200$.

La description de l'état des spins nucléaires par une température au cours de la polarisation dynamique est rendue contestable par la présence d'un fort champ de radiofréquence. Elle est par contre légitime, postérieurement à l'opération de polarisation lorsque par suite de la longueur du temps de relaxation, le système des spins nucléaires est pratiquement isolé des influences extérieures (7). La température de ces spins dans le champ H_0 de 3 300 gauss immédiatement après l'irradiation est $T_i \simeq -77/100 = -0,77°K$. Le champ de 0,4 gauss que traverse l'échantillon au cours de son transfert d'un aimant dans l'autre étant bien supérieur au champ local, la polarisation nucléaire y est égale à celle qui existait dans le champ H_0, correspondant donc à une température de spins :

$$T_f = T_i \frac{H_f}{H_i} \simeq -10^{-4}\,°K.$$

Des expériences sont en cours pour essayer d'étendre ces résultats aux températures de l'hélium liquide de façon à obtenir des polarisations nucléaires de quelques pour cent utilisables en physique nucléaire.

(*) Séance du 10 février 1958.

(1) A. OVERHAUSER, *Phys. Rev.*, 89, 1953, p. 411.
(2) T. R. CARVER et C. P. SLICHTER, *Phys. Rev.*, 92, 1953, p. 212.
(3) A. ABRAGAM, J. COMBRISSON et I. SOLOMON, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 157.
(4) R. G. SHULMAN et B. L. WYLUDA, *Phys. Rev.*, 103, 1956, p. 1127.
(5) Fournis par M. B. Dreyfus-Alain.
(6) A. M. PORTIS, A. F. KIP, C. KITTEL et W. H. BRATTAIN, *Phys. Rev.*, 90, 1953, p. 988.
(7) A. ABRAGAM et W. G. PROCTOR, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1048.

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE. — *Croisement des fréquences de résonance nucléaire des chlores et des protons dans le paradichlorobenzène.* Note (*) de M. **Maurice Goldman**, présentée par M. Francis Perrin.

Les protons du paradichlorobenzène se polarisent rapidement dans un champ magnétique lorsque leur fréquence de résonance nucléaire est égale à l'une des fréquences de résonance des noyaux de chlore. L'examen de ce phénomène permet de déterminer les fréquences de résonance quadrupolaire des chlores et l'effet sur celles-ci du champ magnétique.

Lorsque des spins placés dans un champ magnétique possèdent des fréquences de résonance égales, ils peuvent, par suite de leurs interactions magnétiques, échanger leurs aimantations par un mécanisme qui ne fait pas varier l'énergie totale du système de spins, et qui peut ainsi être rapide car aucune énergie n'est demandée au réseau. M. Kastler a fait remarquer qu'une telle éventualité peut se produire entre deux espèces différentes de spins nucléaires lorsque l'une d'elles au moins est soumise à une interaction quadrupolaire, et a suggéré d'étudier l'influence d'un tel croisement de fréquences sur la vitesse de polarisation des noyaux. Nous avons étudié le cas des croisements de fréquences des protons et des noyaux de chlore dans le paradichlorobenzène, exemple proposé par M. Kastler. Ces croisements sont indiqués sur la figure 1, représentant en fonction du champ magnétique les fréquences de résonance des protons et d'un isotope de chlore correspondant à une orientation déterminée de l'axe quadrupolaire par rapport au champ magnétique.

Les noyaux de chlore possèdent un temps de relaxation spin-réseau court dû à la modulation de leur interaction quadrupolaire par les vibrations du cristal, tandis que les protons ont un temps de relaxation spin-réseau long. L'effet d'un croisement de fréquences doit être alors de raccourcir considérablement le temps de relaxation T_1 des protons.

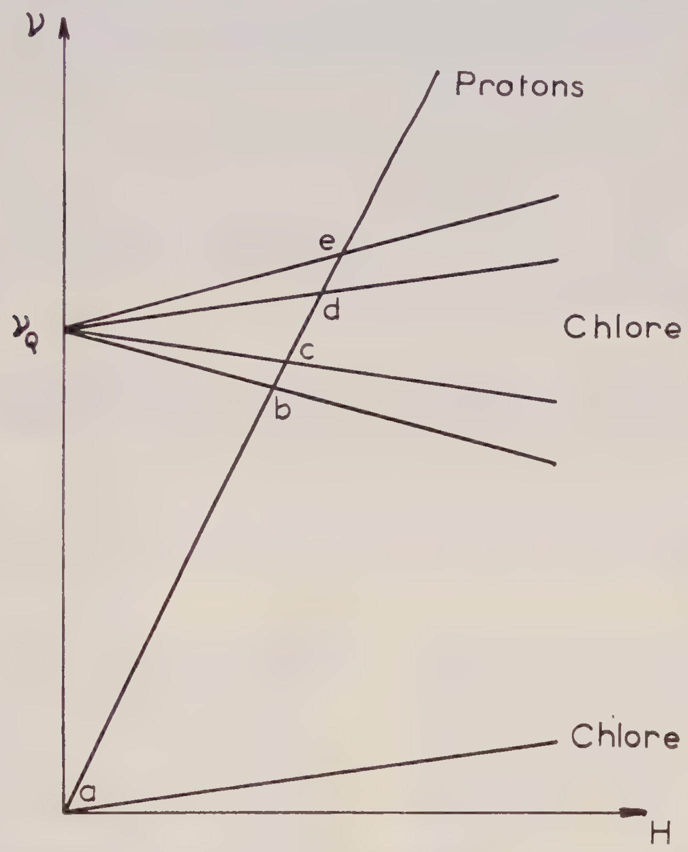
Le phénomène étudié est un phénomène de calorimétrie nucléaire, ainsi que dans les expériences de MM. Abragam et Proctor [1] effectuées pour un croisement de fréquences dans le champ local cristallin.

Résultats expérimentaux. — Nous avons déterminé les valeurs de champ magnétique pour lesquelles avaient lieu les croisements de fréquences dans un monocristal de paradichlorobenzène d'orientation fixe dans le champ magnétique. Le temps de relaxation T_1 propre des protons était dans nos échantillons de plusieurs minutes.

Nous avons mesuré la polarisation des protons par passage rapide, après que le cristal ait été soumis pendant des temps variables à un champ magnétique où a lieu un croisement de fréquences. Les protons étaient rapidement dépolarisés entre deux expériences en plaçant le cristal dans

un champ nul, ce qui correspond à un croisement de fréquences dans le champ local.

Nous avons ainsi, pour une orientation donnée du cristal, déterminé 16 valeurs de champ, situées entre 5 000 et 10 000 Oe, pour lesquelles se produisent les croisements de fréquences. Elles correspondent aux deux isotopes du chlore et aux deux orientations des axes quadrupolaires dans le cristal.



Variation des fréquences de résonance des chlores et des protons en fonction du champ magnétique.

Nous en avons déduit les valeurs de fréquences quadrupolaires suivantes, à 30° C :

$$\nu_Q^{35} = 34,28 \pm 0,06 \text{ MHz},$$
$$\nu_Q^{37} = 27,07 \pm 0,06 \text{ MHz},$$

en très bon accord avec les résultats de Dean et Pound [2], [3], et de Livingston [4].

Les angles des axes quadrupolaires avec le champ magnétique ont été trouvés, pour cette orientation, égaux à :

$$\alpha_1 = 0 \text{ à } 7^\circ,$$
$$\alpha_2 = 81 \text{ à } 84^\circ,$$

en bon accord avec les résultats obtenus par résonance quadrupolaire pour la structure du paradichlorobenzène (²), (³).

Des expériences sont en cours pour préciser la variation du temps de relaxation des protons à l'approche d'un croisement de fréquences.

(*) Séance du 10 février 1958.
(¹) A. Abragam et W. G. Proctor, *Phys. Rev.*, **106**, n° 1, 1957, p. 160.
(²) C. Dean, *Thèse*, Harvard University, 1952.
(³) C. Dean et R. V. Pound, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1, 1952, p. 195.
(⁴) R. Livingston, *Phys. Rev.*, **82**, 1951, p. 289.
(⁵) M. Buyle-Bodin, *Thèse*, Paris, 1955.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'étude de la fumée du tabac par diffraction et microscopie électroniques.* Note de MM. **Jean-Jacques Trillat** et **Jean Cuzin**, présentée par M. Louis de Broglie.

La diffraction électronique permet de déceler dans la fumée de tabacs d'origines diverses la présence de carbures paraffiniques saturés ; la microscopie électronique, grâce à la mise en œuvre de techniques particulières, rend possible l'étude de la forme et des dimensions des particules constituant la fumée.

On sait l'intérêt qu'on porte actuellement à l'étude des constituants de la fumée du tabac et de leurs propriétés biologiques. Il a paru intéressant d'aborder aussi ces questions du point de vue physique en utilisant notamment les méthodes basées sur la diffraction et la microscopie électroniques. Nous résumerons dans cette Note les premiers résultats obtenus dans cette voie.

1. *Diffraction électronique.* — On dispose dans la fumée de tabac, durant quelques secondes, une face naturelle parfaitement propre d'un cristal de carbure de silicium. La préparation examinée par réflexion dans un diffractographe électronique donne alors le diagramme caractéristique d'une paraffine orientée avec ses chaînes hydrocarbonées disposées perpendiculairement au support. Ce diagramme est caractérisé par des bandes parallèles à la « ligne d'ombre » et traversées de spots indiquant la présence de microcristaux orientés. Un calcul simple permet d'en déduire la distance entre atomes de carbone, soit 1,26 Å, qui correspond exactement à celle des chaînes saturées aliphatiques [J.-J. Trillat [1]], [J.-J. Trillat et Motz [2]].

En recueillant un film mince de paraffine sur carbure de silicium, on observe, par réflexion, un diagramme analogue dont les bandes parallèles occupent exactement les mêmes positions que dans le cas des fumées de tabac.

L'aspect des clichés ne varie pratiquement pas suivant l'origine des tabacs examinés jusqu'ici.

On peut également recueillir la fumée sur une fine membrane de parlodion, de titane ou de carbone. L'examen par transmission fournit alors des anneaux de diffraction identiques à ceux déjà observés par J.-J. Trillat (*loc. cit.*) dans des recherches antérieures sur les paraffines. Les distances réticulaires correspondant aux dix premiers anneaux de diffraction coïncident parfaitement et les intensités relatives sont les mêmes. Ces anneaux sont souvent ponctués, ce qui indique la présence de cristaux ayant des dimensions de l'ordre de 0,1 μ.

Ces résultats montrent l'extrême sensibilité de la méthode de diffraction électronique, mais ne suffisent cependant pas à déterminer la nature et le nombre d'atomes de carbone des paraffines qu'elle permet de déceler dans la fumée du tabac. Ces mesures ont été effectuées par la diffraction des rayons X et seront données dans une prochaine Note.

2. *Microscopie électronique.* — Il est assez difficile d'obtenir en Microscopie électronique le faciès des particules constituant la fumée. Si l'on ne prend pas de précautions spéciales il se produit dans le vide de l'appareil et sous l'action du bombardement électronique, une évaporation plus ou moins rapide. La nature du support servant à recueillir la fumée joue aussi un rôle important suivant sa mouillabilité et la manière dont s'y fait la condensation des fumées. Nous avons obtenu de bons résultats en utilisant des membranes-supports préparées par évaporation de titane ou de carbone (épaisseur de 50 à 100 Å).

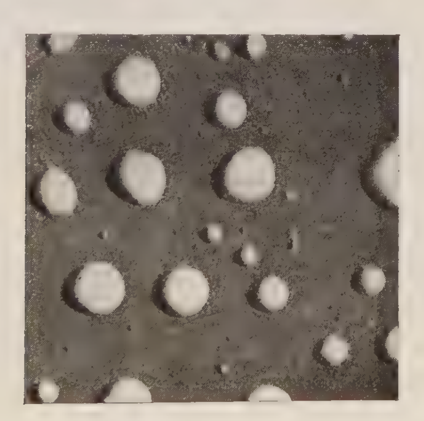


Fig. 1. — Fumée de tabac entre deux membranes de carbone ombrée au titane. (G × 4 000.)

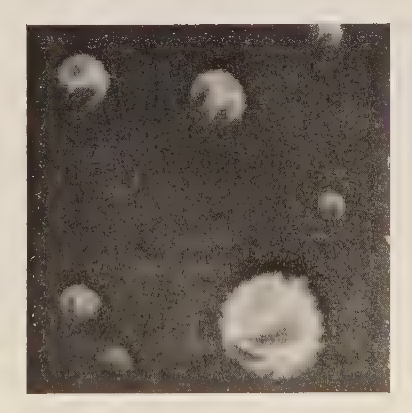


Fig. 2. — Fumée recueillie sur carbone. Ombrée au titane. (G × 4 000.)

La membrane étant exposée une dizaine de secondes à quelques centimètres d'une cigarette en voie de combustion, l'observation directe montre la présence de gouttelettes apparemment sphériques, de dimensions parfois

très diverses, dont l'opacité diminue peu à peu sous le faisceau d'électrons. On note parallèlement la disparition très rapide du diagramme de diffraction (paraffines) signalé plus haut.

Le dépôt peut être ombré au titane sous un angle de 10° environ et, afin de le fixer, on procède ensuite à un dépôt de carbone sous incidence normale. Dans ces conditions on obtient de bonnes micrographies électroniques montrant la présence de nombreux globules non pas sphériques mais d'autant plus aplatis qu'ils sont plus gros (*fig.* 1). Un simple ombrage au titane fait apparaître sur la plupart des globules une « structure » constituée par une peau plus ou moins plissée (*fig.* 2) provenant sans doute d'une dessiccation et de l'évaporation de certains constituants. Il apparaît quelquefois à l'intérieur des globules une sorte de squelette résiduel. Il serait évidemment d'un grand intérêt de pouvoir donner l'interprétation de ces différents aspects observés sous le faisceau d'électrons et de localiser les paraffines; des essais de microdiffraction ont été tentés dans ce but, mais les résultats sont encore incertains par suite de difficultés expérimentales que nous espérons résoudre prochainement.

(1) J.-J. Trillat, *Thèse*, Paris, 1926, *Ann. Phys.*, juillet-août 1926.

(2) J.-J. Trillat et H. Motz, *Z. Kristall.*, A, **91**, 1935, p. 248; *Ann. Phys.*, **4**, octobre 1935, p. 273-304.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Sur la réactivité des radicaux libres produits par la scission thermique de peroxydes asymétriques.* Note de MM. **Jacques Vuillemenot**, **Jean Messiet** et **Albert Banderet**, présentée par M. Paul Pascal.

On présente deux exemples de peroxydes asymétriques qui, par la chaleur, se scindent en deux radicaux libres dont l'un seulement est capable de déclencher une polymérisation.

La scission thermique d'un peroxyde de constitution symétrique, tel le peroxyde de benzoyle, fournit deux radicaux libres de formules chimiques identiques auxquels on peut vraisemblablement attribuer la même réactivité.

Au contraire, un peroxyde asymétrique tel l'hydroperoxyde de butyle tertiaire fournit deux radicaux libres de constitutions différentes.

Ces radicaux sont-ils tous deux capables de déclencher la polymérisation?

Nous avons étudié à ce point de vue un polystyrène dont la molécule avait été munie à chacune de ses extrémités d'un groupe peroxyde et un polysébaçate d'hexanediol portant en bout de chaîne un groupe perester.

Dissous dans une solution benzénique de nitrile acrylique à 20 % en volume, ces produits y déclenchent une polymérisation avec apparition d'un trouble

stable, mais sans formation de précipité. Le polymère séparé par précipitation au méthanol, contient 20 % de nitrile acrylique. Il se redissout dans le benzène en redonnant la même solution trouble. Pourtant, l'homopolynitrile acrylique formé dans ce même milieu à l'aide de peroxyde de benzoyle et en présence de polyester inerte y est bien insoluble.

Il faut conclure que, des deux fonctions radical libre créées par la scission thermique du groupe peroxyde, seule celle qui est portée par le reste macromoléculaire est capable de déclencher la polymérisation.

La cinétique macromoléculaire élémentaire confirme bien l'existence de deux radicaux de réactivités différente après la scission thermique du perester butylique tertiaire du polysébaçate d'hexanediol.

Dans 50 cm³ de benzène, on dissout 40 cm³ de méthacrylate de méthyle et 6 gr de polysébaçate d'hexanediol contenant 0,9 groupe perester de butyle tertiaire par molécule, et chauffe le tout 10 h à 80°. On précipite au méthanol et hydrolyse le produit séparé en le cuisant 4 h à reflux dans un mélange de 15 cm³ d'acide sulfurique à 15 % et de 20 cm³ de dioxanne. Les 8 g de polyméthacrylate de méthyle ainsi obtenus ont un poids moléculaire viscosimétrique de 91 500 (1).

On répète la même expérience en remplaçant le polyester perester par le même poids de polyester non peroxydé, plus la quantité stœchiométriquement équivalente de peroxyde de benzoyle. En 70 mn, on obtient un produit qui, après hydrolyse, abandonne 8 gr de polyméthacrylate de méthyle de poids moléculaire viscosimétrique 105 000.

Admettons qu'au cours de la première expérience seuls les radicaux libres portés par un support macromoléculaire soient capables de provoquer la polymérisation, les autres n'étant capables que de se combiner à un radical libre.

Appelons

k_p la constante de vitesse de la réaction de propagation en polymérisation;

k_{t1} la constante de la vitesse de la réaction entre deux chaînes polyméthacrylate en croissance;

k_{t2} la constante de vitesse de la réaction entre une de ces chaînes en croissance et un petit radical non polymérisant;

k_{t3} la constante de vitesse de la réaction entre deux petits radicaux non polymérisants;

m la concentration en monomère;

t le temps;

P le degré de polymérisation;

On peut montrer qu'on a pour la seconde réaction :

$$\mathrm{P}\frac{dm}{dt}=\frac{k_p^2 m^2}{k_{t1}}$$

et pour la première :

$$\mathrm{P}\frac{dm}{dt}=\frac{k_p^2 m^2}{k_{t1}+k_{t2}\sqrt{\dfrac{k_{t1}}{k_{t3}}}}$$

sans tenir compte d'éventuels transferts. En utilisant, au lieu de la moyenne en nombre, la valeur de P trouvée par viscosimétrie, et pour dm/dt la quantité de polyméthacrylate de méthyle obtenue divisée par la durée de l'opération on trouve

$$\frac{k_{t2}}{\sqrt{k_{t1}\,k_{t3}}} = 9,$$

valeur qui illustre bien la relative inertie des petits radicaux incapables de déclencher la polymérisation.

(1) S. N. Chinai, J. D. Matlack, A. L. Resnick et R. J. Samuels, *J. Polym. Sc.*, **17**, 1955, p. 391.

MÉTALLOGRAPHIE. — *La formation du graphite de recuit dans les aciers et les fontes blanches.* Note (*) de MM. **Jacques Pomey**, **Robert Lafont** et **Louis Abel**, présentée par M. Pierre Chevenard.

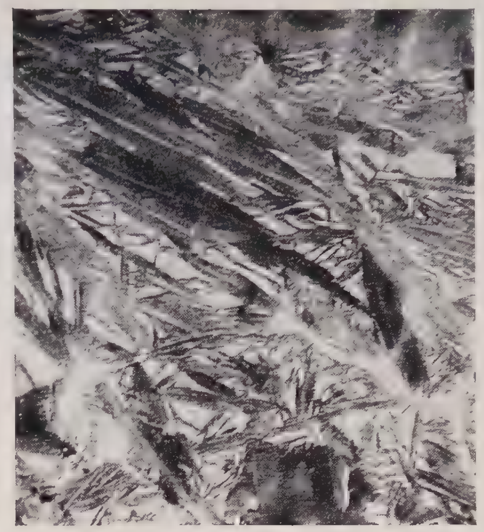
Dans les aciers extra-durs ayant subi trempe et revenu puis recuit de graphitisation chaque plaquette de martensite peut donner une plaquette monocristalline de graphite, ce qui confirme les phénomènes de cohérence : martensite → carbure ε et d'épitaxie : ε → graphite. Par ailleurs l'énergie d'activation de la croissance du graphite semble celle d'auto-diffusion du fer, aussi bien à l'état α qu'à l'état γ.

Dans une Note précédente, nous avons montré que la trempe martensitique (ou bainitique inférieure dans certains cas) suivie de revenu conduit au carbure ε hexagonal, et ce dernier se décompose ensuite en donnant des germes de graphite. Comme la maille hexagonale du carbure est double à 5 % près de celle du graphite, ce carbure permet la formation de germes mais non pas le développement épitaxique de cristaux qui entraînerait des tensions énormes. Nous avions montré la relation de causalité entre ces traitements de germination et les grains de graphite apparaissant à plus haute température.

Pour étudier les orientations cristallographiques du graphite nous devons utiliser le microscope optique polarisant et pour résoudre les structures nous avons cherché à obtenir celles-ci aussi grossières que possible. A cet effet, nous avons coulé l'acier de composition : C = 1,38; Si = 1,68; Mn = 0,70; Cu = 2,2; Al = 0,1 % en coquille métallique pour obtenir des baguettes moulées de 4 mm de diamètre. Grâce à la haute teneur en Si qui accroît la surfusion, la concentration en carbone de l'austénite de solidification est élevée et, par suite, la trempabilité. La structure après refroidissement est austénite et martensite. Les premières plaquettes de martensite qui apparaissent au refroidissement du moulage sont géantes, parce qu'elles ont les dimensions transversales des plans réticulaires de l'austénite de solidification. Après refroidissement à l'azote liquide la décomposition de l'austénite s'est poursuivie (*fig.* 1).

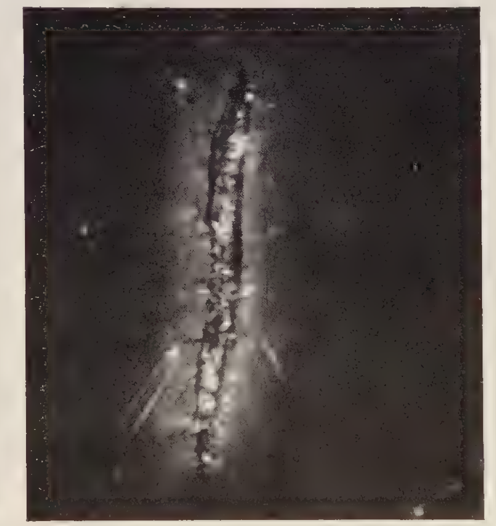


Moulage traité au froid.
Attaque nital 3%,
(× 1 300).



Moulage traité au froid, revenu 350°, 1 h. Attaque électrolytique (sulfocyanure 5% + citrate de soude 15%).
Éclairage oblique. (× 1 300).





Moulage traité au froid, revenu 450°, 48 h. Recuit 740°, 48 h.
Sans attaque. Éclairage polarisé. Même grain pour deux positions de l'analyseur à 90°.

(× 2 000) (× 2 000)

Ensuite un revenu de la martensite à 350°, 1 h donne le carbure ε, visible en bas-relief sur la figure 2 grâce à une attaque électrolytique préférentielle de la ferrite. Après traitement au froid, revenu à 450° durant 48 h pour développer les germes, puis recuit à 740°, 48 h pour graphitiser, nous observons des plaquettes de graphite à la place des grandes aiguilles de martensite et de même dimension. En examinant en lumière polarisée, nous constatons (*fig.* 3 et 4) qu'elles sont monocristallines.

Ceci s'interprète par le fait qu'il est connu que le carbure hexagonal se forme de manière cohérente avec la martensite qui lui donne naissance. Cette expérience confirme donc que le graphite prend en outre naissance à partir de ce carbure par épitaxie.

D'autre part, reprenant une technique mise au point par MM. P. Chevenard et A. Portevin, nous avons coulé une fonte de composition : C = 2,6; Si = 1,5; Mn = 0,8; Cu = 1,2; Al = 0,1 %; en coquille métallique sous forme de baguettes de 4 mm de diamètre pour étude dilatométrique; celles-ci étaient constituées de cémentite primaire, austénite et martensite. Elles ont été traitées à l'azote liquide pour achever la transformation martensitique, revenues à 450°, 24 h pour provoquer la germination du graphite à partir de ε, et chauffées à 725°, 20 mn pour provoquer la maturation des germes en les amenant à l'état de cristaux de graphite encore infiniment petits mais toutefois suffisants pour que la graphitisation ultérieure ne comprenne ni période d'incubation, ni accroissement du nombre de grains. Dans ces conditions, nous étudions au dilatomètre Chevenard la cinétique de la graphitisation isotherme. Nous avons opéré d'une part à 700-720-740°, la matrice étant à l'état ferritique α et, d'autre part, à 810-830-850°, la matrice étant à l'état austénitique γ.

Si nous exprimons la vitesse de graphitisation linéaire dl/dt en fonction de la température, par une expression de la forme $dl/dt = A\,e^{-Q/RT}$, nous trouvons les énergies d'activation par atome de carbone de 69 000 cal à l'état α et 72 000 cal à l'état γ [contre 58 000 à 74 000 indiqués antérieurement ([1]) dans le fer γ].

Nous voyons que la croissance du graphite n'est pas régie par la diffusion du carbone, car les énergies d'activation de la diffusion du carbone sont 18 000 état α et 32 000 état γ. Mais par contre, compte tenu de l'imprécision de ces déterminations, nous retrouvons l'énergie d'auto-diffusion du fer aux deux états α et γ [64 000 pour le fer α et 68 000 ([2]) pour le fer γ]. Ceci s'explique aisément par la très faible densité du graphite qui, pour se développer, exige l'expulsion des atomes de fer à la faveur de la mobilité des lacunes et des dislocations. Ce phénomène est moins aisé que la diffusion du carbone et par conséquent conditionne la réaction.

(*) Séance du 10 février 1958.

(1) J. Burke et M. S. Owen, *J. Iron Steel Inst.*, février 1954, p. 147-155.

(2) C. Leymonie et P. Lacombe, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1922; Koulikov et Popov, *Application des radioisotopes à la métallurgie*, Moscou, 1955.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Combinaisons d'insertion du polyoxyéthylène-glycol dans l'urée.* Note de MM. **Jacques Parrod** et **André Kohler**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Les polyoxyéthylène-glycols de masses moléculaires moyennes respectives 2 850, 5 800, 8 100, 18 100, dissous dans le benzène sont lentement absorbés par l'urée pulvérisée. Dans les mêmes conditions, la solution d'un mélange s'appauvrit en molécules lourdes.

Le phénomène d'insertion de longues molécules à l'intérieur des canaux du réseau cristallin modifié de l'urée est bien connu; cependant la recherche de combinaisons analogues à partir de macromolécules ne semble pas avoir fait l'objet d'études systématiques. C'est ainsi que plusieurs brevets (1) couvrent la préparation de détergents solides par mélange de l'urée avec des polyoxyéthylène-glycols, ou avec des éthers-oxydes qui en dérivent. Mais les masses moléculaires moyennes des produits utilisés ne dépassent guère 1000.

Kern et Schmidt (2) ont fractionné des polysuccinates d'hexane-diol-1.6 sur des colonnes d'urée, et pensent que les résultats positifs de leurs essais sont dus à la formation de combinaisons d'insertion.

Nous avons employé des polyoxyéthylène-glycols déjà bien étudiés en vue d'autres travaux (3)

$$HO-(CH_2-CH_2-O)_n-H.$$

Ils ont été purifiés par cristallisation dans un mélange d'alcool méthylique et d'éther. Les masses moléculaires moyennes en poids des différents échantillons ont été calculées à partir de leur viscosité intrinsèque.

Elles ont pour valeurs respectives : 2 850, 5 800, 8100 et 18100.

Dans 20 cm³ d'une solution benzénique à 5 % de l'un de ces échantillons de polyoxyéthylène-glycol, sont mis en suspension 10 g d'urée finement pulvérisée, puis le mélange est placé sur une machine à agiter. Après 24 h, le soluté a complètement disparu. Cette opération est répétée plusieurs fois jusqu'à saturation de l'urée, ce qui demande 400 à 500 h, car la vitesse d'absorption diminue. Lorsque l'échantillon utilisé est de masse moléculaire 8100, le produit solide essoré, lavé au benzène et séché à l'étuve à 100° C, contient 35 g de composé macromoléculaire pour 100 g d'urée, proportion confirmée par l'analyse élémentaire. Ainsi, 100 mol d'urée ont contribué à l'insertion d'une chaîne linéaire de 143 atomes,

chiffre proche de celui qui a été trouvé pour les combinaisons d'insertion des paraffines légères dans l'urée.

La combinaison obtenue à partir de l'échantillon de masse moléculaire 8100 fond à 139° sur le bloc Maquenne, au lieu de 132°,7 et 54° respectivement, pour les constituants. Sa stabilité dans le benzène bouillant, par ailleurs bon solvant des polyoxyéthylène-glycols, est remarquable.

Il s'agit donc là d'une espèce chimique définie, à la masse moléculaire près. Cependant son spectre d'absorption infrarouge entre 2 et 14 μ, ne diffère pas de celui d'un mélange grossier des deux composants.

Il est possible d'envisager l'application des phénomènes d'inclusion au fractionnement des hauts polymères, ainsi que le montre l'expérience suivante.

On prépare une solution benzénique contenant 5 % d'un mélange à parties égales de polyoxyéthylène-glycols de masses moléculaires moyennes en poids respectives 2 850 et 18100; la même grandeur relative au mélange, déterminée à partir de mesure de viscosité est 10 200 (calculé 10 475). A 80 cm³ de la solution sont ajoutés 10 g d'urée, puis on agite pendant 45 h. Les 3/4 du soluté sont alors absorbés et la masse moléculaire moyenne en poids de la partie restée dissoute est passée à 6 750.

(1) U. S. Patent **2.724.699**, **2.724.700**, **2.727.025**, 1955; Brit. Pat. **748.877**, 1956; *J. Amer. Oil. Chemist's Soc.*, **32**, 1955, p. 249.

(2) *Makromol. Chem.*, **16**, 1955, p. 74.

(3) Ch. Sadron et P. Rempp, Communication au Congrès de Prague, 1957; P. Rempp et H. Benoit, *J. Pol. Science*, **24**, 1957, p. 155; P. Rempp, *J. Chim. Phys.*, p. 421-467.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.*)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Potentiel d'ionisation et force basique des hétérocycles polyazotés* (1). Note de M. **Takeshi Nakajima** et Mme **Alberte Pullman**, présentée par M. Louis de Broglie.

Un groupe d'auteurs japonais (2) a mesuré récemment le premier potentiel d'ionisation des diazines benzéniques. Il ressort de ces mesures que les diazines sont moins facilement ionisables que la pyridine, l'ordre des potentiels croissants étant pyridazine, pyrimidine, pyrazine. Ces auteurs estiment que leurs résultats suggèrent fortement que ce premier potentiel d'ionisation est dû aux électrons du doublet libre de l'azote.

On peut considérer comme une confirmation indirecte de cette conception le fait que des calculs de potentiel d'ionisation des électrons π des liaisons doubles, tant par la méthode de Hückel (2) que par la méthode du champ self-consistant (3), ne correspondent pas du tout à l'ordre expérimental. Néanmoins, des calculs approximatifs, effectués pour le potentiel d'ioni-

sation du doublet [2], ne donnent pas non plus un accord excellent avec l'expérience.

Étant particulièrement intéressés par les propriétés des hétérocycles polyazotés en relation avec nos recherches sur la structure électronique des bases pyrimidiniques et puriques qui entrent dans la constitution des acides nucléiques et des substances apparentées intervenant en chimiothérapie anticancéreuse [1], nous avons repris le calcul théorique des potentiels d'ionisation des doublets libres par une méthode perfectionnée utilisant un procédé de champ self-consistant semi-empirique [5]. Les résultats obtenus pour les diazines benzéniques sont présentés dans les premières lignes du tableau, où ils sont comparés aux résultats expérimentaux. On constate cette fois un accord excellent entre les données expérimentales et les valeurs théoriques.

D'un autre point de vue, nous avons remarqué qu'il existait *un parallélisme entre la facilité d'ionisation, expérimentale ou calculée, des diazines benzéniques et leur force basique* (*voir* les colonnes appropriées du tableau). L'existence d'une telle corrélation nous a paru extrêmement intéressante étant donné les difficultés qu'il y a à relier d'une façon satisfaisante la force basique des hétérocycles polyazotés avec d'autres caractéristiques électroniques de ces molécules, par exemple les charges, q_N, de leurs azotes (*voir* tableau). Ajoutons qu'un argument complémentaire en faveur de cette relation se trouve dans le parallélisme qu'on peut établir également entre la décroissance du potentiel d'ionisation des dérivés méthylés de la pyridine [2] et l'accroissement de leur basicité.

Nous avons donc essayé de voir si le calcul des potentiels d'ionisation des doublets libres dans des composés plus volumineux et plus complexes que les diazines précédentes, tels que les diazines naphtaléniques ou anthracéniques, permettraient de reproduire l'ordre expérimental des forces basiques. Comme le montre la partie inférieure du tableau, il en est effectivement ainsi, ce qui confirme la valeur de la corrélation indiquée.

L'examen du tableau montre encore que le potentiel d'ionisation calculé dans la même approximation pour la ptéridine rend compte de façon très satisfaisante de la grandeur de son pK_a expérimental, ce qui paraît indiquer que la relation est valable non seulement dans les diazines, mais probablement aussi dans les polyazines supérieures.

Signalons enfin qu'on trouve également par le calcul une relation linéaire entre le potentiel d'ionisation du doublet libre et la basicité dans la série imidazole, benzimidazole, purine.

L'ensemble de ces résultats peut avoir une signification biochimique importante étant donné le rôle qu'on est tenté d'attribuer aujourd'hui aux caractéristiques électroniques des doublets libres dans les processus biochimiques fondamentaux [7].

Formule.	Nom.	Potentiel d'ionisation expérimental (eV).	Potentiel d'ionisation calculé (eV).	pK_a [6].	q_N.	q_N (S. C. F.) [illegible].
	Pyridine	9,76	9,74	5,23	1,157	1,100
	Pyridazine	9,86	9,81	2,33	1,098	1,055
	Pyrimidine	9,91	9,88	1,30	1,161	1,112
	Pyrazine	10,01	10,07	0,6	1,118	1,082
	Phtalazine	–	9,55	3,47	1,120	–
	Quinazoline	–	9,55 10,86	3,51 (3,2)	q_1 = 1,181 q_3 = 1,166	
	Cinnoline	–	9,74 9,81	2,70	q_1 = 1,094 q_2 = 1,079	
	Quinoxaline	–	10,00	~0,8	1,121	–
	Phénazine	–	9,84	1,23	1,123	–
	Ptéridine	–	9,55	4,1	q_1 = 1,182	

Les calculs ont été effectués en admettant, en première approximation, la même valeur de l'intégrale de cœur de l'azote pour toutes les molécules considérées. D'autres calculs, dont nous rendrons compte dans un article détaillé, montrent que cette approximation est légitime au sein de la série des diazines mono et même polybenzéniques. Ce n'est qu'au passage d'un cycle monoazoté à un cycle polyazoté qu'un changement de cette intégrale est nécessaire. Cette variation aurait, en gros, pour effet de diminuer la valeur du potentiel calculé de la pyridine par rapport à celui des diazines.

Les détails des calculs et une discussion complète seront donnés au *Bulletin de la Société Chimique de France.*

(1) Ce travail a bénéficié d'une subvention du Public Health Service des États-Unis.

(2) I. Omura, H. Baba, K. Higasi et Y. Kanaoka, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **30**, 1957, p. 633.

(3) R. Mc. Weeny et T. E. Peacock, *Proc. Phys. Soc.*, A **70**, 1957, p. 41.

(4) A. Pullman, B. Pullman et G. Berthier, *Comptes rendus*, **243**, 1956, p. 380; A. Pullman et B. Pullman, *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 611; *Bull. Soc. Chim.* (sous presse).

(5) C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, **23**, 1951, p. 69; R. Pariser et R. G. Parr, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1953, p. 767; J. A. Pople, *Trans. Faraday Soc.*, **21**, 1953, p. 767.

(6) A. Albert, R. J. Goldacre et J. Phillips, *J. Chem. Soc.*, 1948, p. 2240.

(7) A. Szent-Gyorgyi, *Bioenergetics*, Academic Press, New-York, 1957; C. Reid, *Excited states in chemistry and biology*, Butterworths Scient. Publ., Londres, 1957.

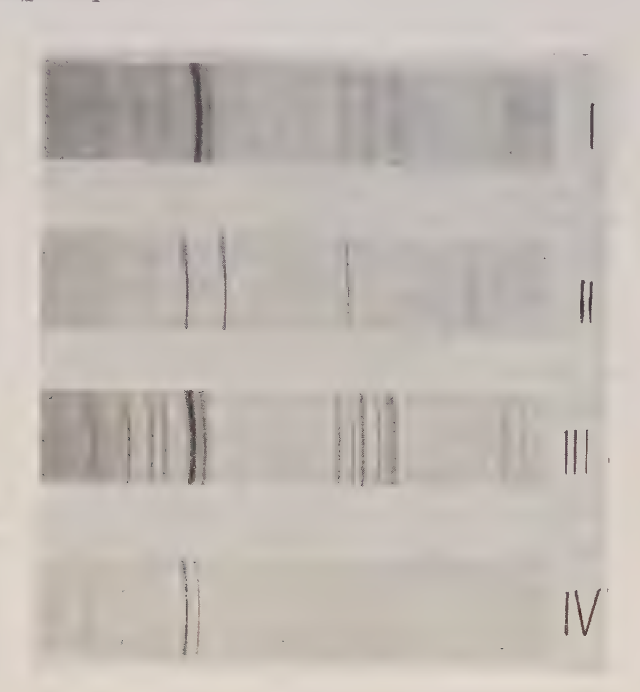
CHIMIE MINÉRALE. — *Synthèses d'apatites phosphostronciques.* Note (*) de M. **Ali-Naghi Akhavan Niaki** et M. **Robert Wallaeys**, présentée par M. Georges Chaudron.

La préparation des apatites phosphocalciques, composés de formules $[Ca_3(PO_4)_2]_3$, CaX_2 (X = F, Cl, OH, Br, ...), a été étudiée au cours de recherches antérieures au laboratoire de Vitry (1), (2). Nous nous proposons ici d'indiquer de nouveaux résultats obtenus dans la synthèse des apatites phosphostronciques, dont la formule dérive de la précédente par le remplacement du calcium par le strontium. Nous exposerons dans cette Note l'étude de composés obtenus par voie humide.

Nous avons préparé le phosphate tristroncique hydraté par double décomposition entre le phosphate disodique et le chlorure de strontium dissous, en milieu ammoniacal. On obtient dans ces conditions un précipité qui, après séchage à 90°, donne un diagramme de rayons X correspondant à celui d'une apatite (*fig.* 1). L'étude de la pyrolyse de ce composé, par thermopesée, met en évidence des phénomènes semblables à ceux que l'on observe avec le phosphate tricalcique hydraté (1) : en particulier, le chauffage de ce phosphate jusqu'à 900° C conduit à la formation de phosphate tristroncique anhydre, dont le cliché de rayons X est comparable à celui du phosphate tricalcique correspondant (*fig.* 2) (1). Cette transfor-

mation est accompagnée du départ de 0,5 mole d'eau pour 3 moles de phosphate tristroncique anhydre.

On peut donc dire que le phosphate tristroncique précipité est un semi-hydrate de formule $[Sr_3(PO_4)_2]_3$, 0,5 H_2O, analogue au phosphate tricalcique hydraté précipité.



Diagrammes de diffraction des rayons X.
I. Phosphate tristroncique hydraté.
II. Phosphate tristroncique anhydre.
III. Hydroxyapatite stroncique précipitée.
IV. Hydroxyapatite stroncique calcinée.

Nous avons également préparé par voie humide l'hydroxyapatite stroncique précipitée en neutralisant une solution d'acide orthophosphorique par un lait de stronciane jusqu'à virage de la phénolphtaléine. Au cours de son chauffage jusqu'à 950° C cette apatite se comporte comme l'hydroxyapatite calcique : en particulier, son diagramme de rayons X ne se modifie pratiquement pas comme on le voit sur les figures 3 et 4.

Les paramètres cristallographiques de la maille hexagonale de l'hydroxyapatite stroncique calcinée (mesurés par comparaison avec la maille de chlorure de sodium : $a = 5{,}6273$ kX) sont $a = 9{,}74_3$ kX et $c = 7{,}26_2$ kX. Ces valeurs, légèrement différentes de celles qu'a indiquées Klement ([3]), sont nettement supérieures à celles qui caractérisent l'hydroxyapatite calcique ($a = 9{,}40_3$ kX et $c = 6{,}86_6$ kX) ([1]).

On voit donc que les apatites calciques et stronciques précipitées pré-

sentent de nombreuses analogies. On constate cependant une différence notable entre leurs paramètres cristallographiques : cela nous autorise à penser que les apatites stronciques sont susceptibles de se prêter à certaines synthèses plus aisément que les apatites calciques correspondantes. C'est en effet ce que nous avons constaté et nous exposerons prochainement de nouveaux résultats à ce sujet.

(*) Séance du 10 février 1958.

(1) R. WALLAEYS, *Thèse*, *Ann. Chimie*, 7, 1952, p. 808.

(2) G. CHAUDRON, R. WALLAEYS et G. MONTEL, *C. R. du 27e Congrès de Chimie industrielle*, Bruxelles, t. II, septembre 1954, p. 582-585.

(3) R. KLEMENT, *Z. anorg. Chem.*, **242**, 1939, p. 215.

CHIMIE MINÉRALE. — *Réaction d'équilibre entre le calcium, le baryum et leurs chlorures fondus*. Note (*) de Mlle **HÉLÈNE OSTERTAG**, présentée par M. Louis Hackspill.

La réaction d'équilibre $Ca + BaCl_2 \rightleftharpoons Ba + CaCl_2$ a été étudiée à 1 000° C. La moyenne de la constante K_p trouvée expérimentalement est en excellent accord avec la valeur calculée. Mais K_p varie considérablement avec la composition des phases. On en déduit l'existence de chaleurs de mélanges notables.

Poursuivant l'étude des réactions entre sels et métaux alcalino-terreux fondus (1), (2) nous avons examiné l'équilibre $Ca + BaCl_2 \rightleftharpoons Ba + CaCl_2$ à 1000° C.

Données thermodynamiques. — On sait que le chlorure de baryum et le chlorure de calcium sont complètement miscibles à l'état fondu. Les résultats de notre étude montrent qu'il en est de même pour le calcium et le baryum. Le système composé d'une phase saline et d'une phase métallique est alors bivariant : la composition de l'alliage Ca-Ba dépend de celle de la phase saline à une température donnée.

Le calcul de l'énergie libre de la réaction à partir des énergies de formation des chlorures fondus donne entre 1233 et 1783° K

$$\Delta G_T = +2\,520 - 24{,}44\, T \log T + 84{,}1\, T,$$

d'où

$$\log K_p = \frac{-550{,}6}{T} + 5{,}341 \log T - 18{,}38,$$

ce qui donne, à 1273° K,

$$K_p = \frac{(Ba)\,(CaCl_2)}{(Ca)\,(BaCl_2)} = 5{,}89.10^{-3} \quad \text{et} \quad \Delta G = +12\,990 \text{ cal.}$$

L'équilibre est fortement déplacé vers la formation de Ca et $BaCl_2$.

Réalisation pratique. — L'équilibre a été réalisé dans des tubes scellés en acier décarburé et débarrassé de toute trace de S et de P. Les sels anhydres étaient préparés par fusion des chlorures purs en présence de chlorure d'ammonium. Les métaux offerts par l'industrie étaient redistillés sous vide et fondus sous pression d'argon. La fermeture des tubes était réalisée par soudure autogène, ce qui n'est pas sans inconvénient avec des métaux aussi réactifs; la soudure électrique aurait été préférable. Malgré les précautions prises, nous n'avons pas toujours pu éviter la formation de nitrures et d'oxydes dont la présence faussait l'équilibre étudié. Ces expériences ont été systématiquement rejetées.

Analyse. — La séparation des phases solidifiées se fait facilement. Les métaux sont soigneusement débarrassés des sels attachés. La phase saline contient toujours des quantités notables de métaux finement dispersés qui, à 1000° C, étaient dissous dans les sels fondus et qui ne peuvent être séparés des sels solidifiés.

Comme pour l'équilibre précédemment décrit ([2]), le calcium d'une série récente d'expériences était dosé par photométrie de flamme à l'aide de la méthode dite à étalon interne de lithium. L'interférence avec le baryum présent est faible, mais non négligeable. Nous l'avons éliminée en introduisant une quantité constante de baryum dans les étalons et en ajustant les solutions à doser à la même teneur. La précision obtenue était de l'ordre de 1 %.

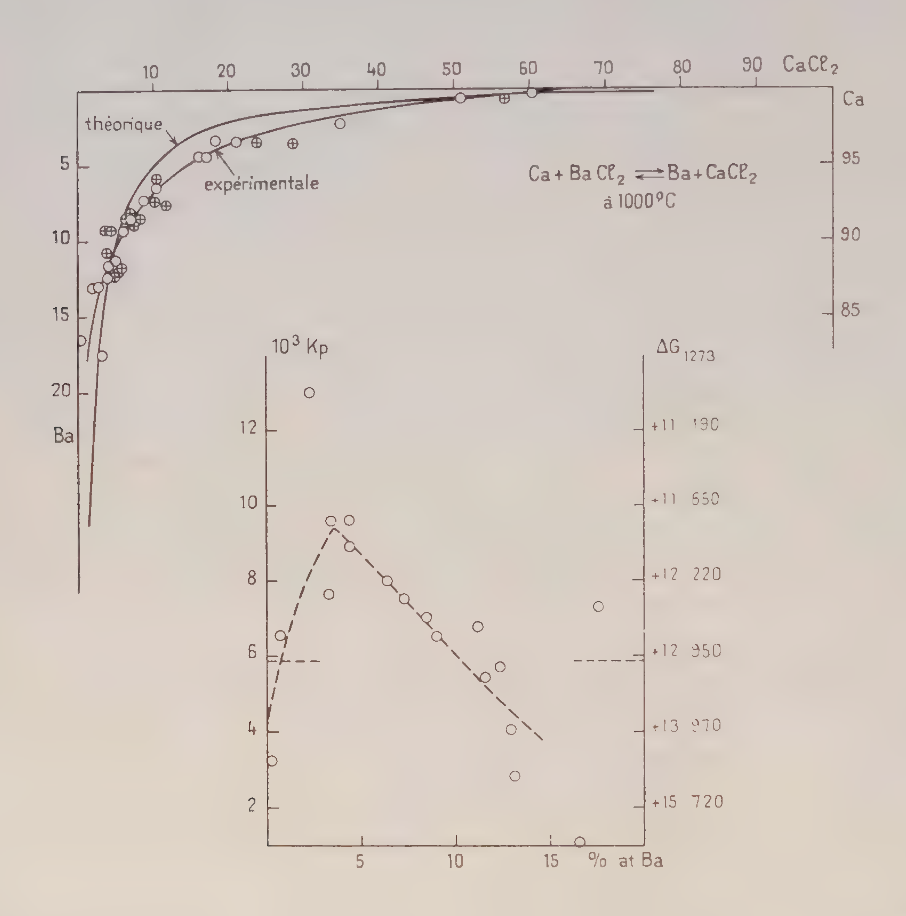
Le baryum possède un spectre de bandes et de ce fait ne peut être dosé correctement par photométrie de flamme en présence des autres alcalino-terreux. Nous l'avons dosé à l'état de sulfate après séparation préalable du calcium par la méthode au chromate.

Dans une série antérieure d'essais, le calcium fut dosé à l'état d'oxalate après séparation du baryum par extraction à l'alcool absolu du chlorure de calcium anhydre. Les résultats, moins précis que ceux donnés par photométrie de flamme ont tout de même pu être utilisés. Un certain nombre de points ainsi obtenus figurent sur le diagramme ci-après (⊕).

Résultats. — Dans la partie supérieure de la figure, nous avons reproduit l'isotherme de 1000° C telle qu'elle résulte des deux séries d'expériences signalées ci-dessus. On remarque que la dispersion des points expérimentaux est beaucoup moins forte pour ceux dont le dosage de calcium fut effectué par photométrie de flamme (⊙). L'absence de tout point singulier sur l'isotherme expérimentale prouve la complète miscibilité des métaux fondus à 1000° C. La valeur expérimentale moyenne de K_p est de $6{,}9.10^{-3}$, très peu différente de la valeur calculée. Ce bon accord permet de dire qu'en première approximation l'équilibre suit la loi d'action de masse. Mais il est aussi dû au fait que de nombreux points expérimentaux sont réunis à l'endroit où la courbe est voisine de l'isotherme

théorique. Par ailleurs, on constate que les deux courbes s'écartent notablement l'une de l'autre.

Dans la partie inférieure du diagramme, nous avons tracé la courbe donnant K_p en fonction de la composition des métaux. On voit que K_p



et ΔG varient avec la composition des phases, montrant ainsi l'existence de chaleurs de mélanges assez importantes. L'effet total est la somme des chaleurs de mélange des métaux d'une part, des sels fondus d'autre part et de la chaleur de dissolution des métaux dans les sels. En raison de la position déjà extrême de l'équilibre en faveur de Ca et $BaCl_2$, il n'a pas été possible d'étudier la variation de la solubilité des métaux dans les sels pour des teneurs assez élevées de baryum dans l'alliage, comme nous l'avions fait pour le système Ca-Sr-Cl (2). Mais du fait de la grande solubilité de Ba dans $BaCl_2$ on peut affirmer que l'accroissement de l'énergie libre de la réaction avec la teneur en Ba de la phase métallique est dû surtout à l'effet thermique accompagnant la dissolution du baryum dans son chlorure.

L'importance de cette chaleur de dissolution, la valeur de la solubilité

du Ba dans $BaCl_2$ voisine de 50 % à 1000° C nous ont fait penser que la formation d'un sous-chlorure de formule Ba_2Cl_2 pouvait être à l'origine des faits observés. Toutefois l'analyse thermique des solutions de Ba dans $BaCl_2$ fondus ne nous a pas permis d'établir avec certitude l'existence d'un tel composé.

(*) Séance du 10 février 1958.
(1) *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 1085.
(2) *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1324.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la réaction de Viguier : obtention d'éthoxyénynes, éthers d'énols d'aldéhydes β-acétyléniques, à partir d'acétals α-acétyléniques.* Note de MM. **Marc Durand** et **Léon Piaux**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans sa thèse, P.-L. Viguier (1) avait signalé l'obtention de l'éthoxybuténynе $C_2H_5—O—CH=CH—C≡CH$ par action de la potasse sèche sur l'acétal tétrolique.
Nous avons étendu cette réaction à deux acétals homologues, le diéthoxy-1 1-hexyne-2 $C_{10}H_{18}O_2$ et le diéthoxy-1.1-heptyne-2 $C_{11}H_{20}O_2$ et préparé ainsi l'éthoxy-1 hexène-1 yne-3 $C_8H_{12}O$ et l'éthoxy-1 heptène-1 yne-3 $C_9H_{14}O$.

Les aldéhydes β-acétyléniques sont beaucoup moins connus que leurs isomères α-acétyléniques, dont la préparation la plus classique passe par l'intermédiaire de leurs acétals éthyliques. Dès 1913, cependant P.-L. Viguier, dans sa Thèse (1), consacrée à l'étude de l'aldéhyde tétrolique ou α-butynal, avait signalé l'obtention d'un dérivé de l'aldéhyde β-acétylénique isomère, l'éthoxy-1 butène-1 yne-3 $C_2H_5—O—CH=CH—C≡CH(C_6H_8O)$. Ce corps résultait de l'action de la potasse sèche, vers 180°, sur le diéthylacétal de l'α-butynal.

L'hydrolyse sulfurique de cet éther-oxyde d'énol lui avait seulement laissé entrevoir l'aldéhyde transposé, ou β-butynal $HC≡C—CH_2—CHO$, rapidement transformé en triacétylbenzène symétrique par hydratation en aldéhyde acétylacétique puis condensation déshydratante de trois molécules de celui-ci.

Récemment, Herbertz (2), ayant fixé le méthanol sur le diacétylène, avait obtenu un composé voisin, le méthoxy-1 butène-1 yne-3, et préparé, à partir du dérivé sodé de ce composé acétylénique vrai, une série de composés homologues, mais les aldéhydes libérés par hydrolyse sulfurique se sont rapidement résinifiés.

Nous avons cherché à généraliser la réaction de Viguier, en l'appliquant à deux acétals d'aldéhydes α-acétyléniques homologues, α-hexynal et α-heptynal.

L'acétal acétylénique est versé goutte à goutte sur la potasse fondue, vers 180°; on opère dans un ballon en acier inoxydable, maintenu sous pression moyennement réduite, pour faciliter l'évacuation des produits formés. Ceux-ci, rectifiés, ont donné un rendement moyen de 35 % en produit transformé et permis de récupérer environ 35 % du produit de départ.

L'éthoxyényne, incolore lorsqu'il est fraîchement distillé, jaunit légèrement en quelques heures, mais peut se conserver sans autre altération pendant plusieurs mois. Les constantes trouvées sont les suivantes :

éthoxy-1 hexène-1 yne-3 ($C_2H_5—C\equiv C—CH=CH—O—C_2H_5$) : $É_{14}$ 73° ; n_D^{20} 1,482 ; R. M., calculé 38,32, trouvé 40,49 ; d_4^{18} 0,871 ;

éthoxy-1 heptène-1 yne-3 ($C_3H_7—C\equiv C—CH=CH—O—C_2H_5$) : $É_{15}$ 84° ; n_D^{18} 1,476 ; R. M., calculé 42,94, trouvé 44,63 ; d_4^{18} 0,878.

Ces constantes, qui montrent une exaltation notable (1,7 à 2,1) de la réfraction moléculaire, sont en accord avec les formules proposées. Il en est de même des spectres Raman, qui présentent les fréquences suivantes :

éthoxyhexényne : 1622 TF, 1639 TF, 2220 bande TF ;

éthoxyhepténvne : 1625 TF, 1641 TF, 2218 bande TF ;

caractéristiques du système de liaisons conjuguées par leur intensité et l'abaissement des fréquences : éthylénique, 1624-1640 au lieu de 1658-1674 pour les carbures éthyléniques cis-trans ([3]), et acétylénique, 2220 environ au lieu de 2232 TF-2293 af pour le nonyne-3 de structure voisine ([4]). Une raie faible vers 1950 paraît devoir être rapportée à une trace d'aldéhyde allénique ; elle a été retrouvée faible dans le spectre infrarouge ([5]). Ceci serait en accord avec le mécanisme bien connu de la transposition de Favorsky, qui met en jeu le système des liaisons alléniques comme intermédiaire entre acétyléniques vrais et acétyléniques disubstitués.

L'hydrolyse de l'éthoxyhepténvne, par l'acide oxalique dilué, sous azote et en présence d'hydroquinone, nous a donné, avec un rendement de l'ordre de 25 %, l'aldéhyde libre ou β-heptynal $C_3H_7—C\equiv C—CH_2—CHO$ ($C_7H_{10}O$), caractérisé par la réaction violet intense du réactif de Schiff et la coloration rouge vif par action du chlorure ferrique mettant en évidence la forme énolique. Mais, cet aldéhyde, comme ceux de Herbertz, s'est résinifié en quelques heures, malgré les précautions prises, et nous n'avons pu noter que le point d'ébullition. $É_{18}$ 67-68°, et l'indice, n_D^{21} 1,466.

L'hydrogénation catalytique de l'éthoxyhepténvne, à froid, sous la pression atmosphérique, en présence de nickel de Raney, a conduit, par fixation de trois molécules d'hydrogène à l'éthoxyheptane $C_2H_5—O—C_7H_{15}$ déjà préparé par Döbriner ([6]). Les constantes mesurées sont en accord avec la formule.

La courbe d'hydrogénation présentant une cassure nette pour deux molécules d'hydrogène, nous avons répété l'opération en la limitant à ce stade. Ceci nous a donné un éthoxyheptène constitué en grande partie par l'éther d'énol de l'heptanal $C_5H_{11}—CH=CH—O—C_2H_5$, hydrolysable en aldéhyde (oenanthol), semicarbazone, F 111° (au lieu de 109°), et caractérisé également par son spectre infrarouge.

Le remplacement du nickel de Raney par le catalyseur de Lindlar, palladium sur carbonate de calcium, nous a permis de limiter la fixation d'hydrogène

à une seule molécule conduisant ainsi à l'éthoxyheptadiène—1.3, $C_3H_7—CH=CH—CH=CH—O—C_2H_5$ ($C_9H_{16}O$), caractérisé par son analyse, sa réfraction moléculaire et son action lente sur le réactif de Schiff, coloré en bleu violet par suite de l'hydrolyse en aldéhyde non saturé.

Nous comptons poursuivre cette recherche en vue de comparer l'aldéhyde libre au β-hepténal $C_3H_7—CH=CH—CH_2—CHO$ préparé antérieurement par Gouge [7] par une méthode entièrement différente.

(1) P. L. Viguier, *Thèse*, Paris, 1913 et *Ann. Chim.*, 28, 1913, p. 433.
(2) Th. Herbertz, *Chem. Ber.*, 85, 1952, p. 475.
(3) M. Bourguel, Bl. Gredy et L. Piaux, *Comptes rendus*, 195, 1932, p. 129.
(4) Bl. Gredy, *Thèse*, Paris, 1935, et *Ann. Chim.*, 4, 1935, p. 5.
(5) Les spectres Raman sont dus à M. Gaudemar, du laboratoire de M. Prévost, les spectres infrarouges à M. Henry, du laboratoire de M. Barchewitz.
(6) Döbriner, *Liebig's Ann.*, 243, 1888, p. 2.
(7) M. Gouge, *Thèse*, Paris, 1950, et *Ann. Chim.*, 6, 1951, p. 696.

(*Laboratoire de Chimie – III, P.C.B., Faculté des Sciences, 12, rue Cuvier, Paris 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation du fluorène avec l'anhydride acétique en présence du trifluorure de bore. Un nouvel isologue de la benzoylacétone : la fluoroyl-(2) acétone.* Note de M. **Modeste Martynoff**, présentée par M. Marcel Delépine.

La condensation du fluorène avec l'anhydride acétique en présence de trifluorure de bore, conduit, avec un bon rendement. à la fluoroyl-(2) acétone. Celle-ci présente toutes les propriétés caractéristiques des β-dicétones. Dégradation par les alcalis. Oxydation. Dérivés hétérocycliques (isoxazole, pyrazole, phénylpyrazole).

Il est généralement admis que dans la synthèse des cétones par action des anhydrides d'acides gras sur les hydrocarbures aromatiques l'emploi du chlorure d'aluminium est préférable à celui du trifluorure de bore. Cependant, d'après certaines données bibliographiques isolées, l'efficacité de la catalyse fluoborique est considérablement accrue dans le cas des hydrocarbures partiellement hydrogénés ou pourvus de chaînes latérales aliphatiques [1]. En faisant réagir l'anhydride acétique avec l'acénaphtène, en présence de fluorure de bore, nous avons pu obtenir l'acétyl-5 acénaphtène avec un rendement de 80 % de la théorie [2].

Dans la présente Note, nous décrivons brièvement les résultats préliminaires d'une étude sur la condensation du fluorène (I) avec l'anhydride acétique, en présence de BF_3. Cette condensation nous a fourni, avec un bon rendement une β-dicétone, la fluoroyl-(2) acétone (IV) qui se dépose dans le mélange réactionnel sous forme d'un complexe fluoborique cris-

tallin de couleur rouge. Ce complexe, extrêmement stable résiste aux solutions d'acétate de sodium et peut être recristallisé sans subir d'altération. Chauffé au bain-marie avec une lessive de soude à 5 %, il se décolore rapidement en donnant naissance à la fluoroyl-(2) acétone. Il s'agit manifestement d'un ester fluoborique chélaté (III) dérivé de la forme énolique de la β-dicétone ([3]). L'ensemble des transformations que nous venons de décrire peut être résumé par le schéma suivant :

CH_2 (I) $\xrightarrow[BF_3]{(CH_3—CO)_2O}$ —CO—CH_3, CH_2 (II)

$\xrightarrow[BF_3]{(CH_3—CO)_2O}$ —C=CH—C—CH_3 (O, O, BF_2), CH_2 (III)

$\xrightarrow{NaOH}$ —CO—CH_2—CO—CH_3, CH_2 (IV)

Le rendement de la condensation en β-dicétone est considérablement influencé par la température. Pour une durée de chauffage de 2 h à 85-90° il est de 78 % de la théorie; il atteint à peine 20 % à 50°, enfin, à 0° on récupère la totalité du fluorène mis en œuvre. La teneur en acide fluorhydrique du gaz utilisé ne semble pas intervenir de façon appréciable. Dans l'intervalle de température de 50 à 90°, la production de la monocétone, l'acétyl-2 fluorène (II), est minime; quelle que soit la durée de la réaction, elle reste inférieure à 8 % de la théorie. Étant donné que cette substance est facilement accessible par la méthode de Friedel et Crafts ([4]) nous n'avons pas jugé utile de déterminer les conditions les plus favorables à son obtention.

Par son comportement chimique la fluoroyl-(2) acétone présente la plus étroite analogie avec la benzoylacétone. Elle donne avec le chlorure ferrique une belle coloration rouge bordeaux. La scission alcaline s'effectue principalement du côté du groupement méthyle; on obtient de l'acétyl-2 fluorène et de l'acide acétique et il ne se forme que des traces d'acide fluorène-carboxylique-(2) et d'acétone. L'oxydation par l'hypochlorite de sodium, en présence de soude, fournit de l'acide fluorénone-carboxylique-(2).

Les réactifs usuels de la fonction carbonyle conduisent à la formation de combinaisons hétérocycliques à cinq chaînons. L'hydroxylamine donne naissance à un isoxazole. L'hydrazine conduit au pyrazole correspondant. Il est curieux de noter que la semicarbazide fournit le même pyrazole, la condensation étant accompagnée de l'élimination du reste —CO—NH_2. Enfin, la phénylhydrazine donne un phénylpyrazole.

Étant donnée la structure asymétrique de la β-dicétone, il y a deux possibilités de formuler les dérivés hétérocycliques obtenus, selon qu'ils correspondent à l'un ou à l'autre des deux énols théoriquement possibles. En attendant que soient terminées nos recherches concernant ce point de détail, nous leur attribuons respectivement les structures (V), (VI) et (VII) qui tiennent compte du parallélisme de comportement entre la fluoroyl-(2) acétone et la benzoylacétone et qui, de ce fait, paraissent, *a priori*, les plus probables :

```
CH3—C—CH               CH3—C—CH               CH3—C—CH
    ||   ||                 ||   ||                 ||   ||
    N   C—C13H9 (2)         N   C—C13H9 (2)         N   C—C13H9 (2)
     \ /                     \ /                     \ /
      O                      NH                     N—C6H5
     (V)                    (VI)                    (VII)
```

Partie expérimentale. — *Fluoroyl-*(2) *acétone*, $C_{17}H_{14}O_2$ (IV). — Un mélange de fluorène (20 g) et d'anhydride acétique (45 g), refroidi par la glace et agité mécaniquement, est saturé de BF_3. On porte ensuite la température à 85-90° et on l'y maintient pendant 2 h, tout en continuant à agiter et à faire passer un lent courant de BF_3. On verse le contenu du ballon dans une solution aqueuse d'acétate de sodium. Le complexe fluoborique rouge est essoré, lavé à l'alcool chaud et séché; Rdt 28 g. L'échantillon analysé a été cristallisé dans l'acide acétique (cristaux rouge orangé) ou dans le benzène (cristaux jaunes). F 254° $C_{17}H_{13}O_2 . BF_2$, calculé %, C 68,46; H 4,36; F 12,75; trouvé %, C 67,83; H 4,33; F 12,92. Mis en suspension dans une solution de soude à 5 %, le complexe se décolore au bout de quelques minutes de chauffage au bain-marie en se transformant quantitativement en fluoroyl-(2) acétone. Cristaux nacrés (alcool), F 144°. Calculé %, C 81,60; H 5,60; O 12,80; trouvé, %; C 81,67; H 5,63; O 12,66. Du filtrat alcoolique, on retire 2 g d'*acétyl-*2 *fluorène*, $C_{15}H_{12}O$ (F 134°) identique à celui qui résulte de la condensation selon la méthode de Friedel et Crafts ([4]), un peu de fluorène inaltéré et des traces de β-dicétone.

Action des alcalis concentrés. — 1 g de fluoroyl-(2) acétone est chauffé pendant 4 h au bain-marie avec 15 g de KOH à 33 %. On ajoute 30 cm³ d'eau bouillante et essore. Le précipité, recristallisé dans l'alcool fournit 0,8 g d'*acétyl-*2 *fluorène* F 134°; le filtrat alcalin précipite par acidification quelques flocons d'*acide fluorène-carboxylique-*(2) F 278°.

Action de l'hypochlorite de sodium en présence de soude. — 1,2 g de β-dicétone sont chauffés pendant 7 h à 100° avec un excès d'hypochlorite de sodium du commerce additionné de 0,2 g de soude. On redissout le sel jaune dans de l'eau bouillante et précipite par HCl l'*acide fluorénone-carboxylique*-(2), $C_{14}H_8O_3$. Aiguilles jaunes (alcool). F 335° (sublimation). Calculé %, C 75,00; H 3,57; O 21,43; trouvé %, C 74,86; H 3,67; O 21,37.

Fluoryl-méthyl-isoxazole, $C_{17}H_{13}ON$. — Ce dérivé s'obtient par action du chlorhydrate d'hydroxylamine sur la β-dicétone, en présence d'acétate de sodium. Cristaux jaune pâle (alcool) F 196-197°. Calculé %, C 82,59; H 5,26; O 6,48; N 5,67; trouvé %, C 82,29; H 5,42; O 6,83; N 5,67.

Fluoryl-méthyl-pyrazole, $C_{17}H_{14}N_2$. — On chauffe pendant 6 h, au bain-marie, une solution alcoolique de β-dicétone et d'hydrate d'hydrazine. Cristaux jaunes (alcool). F 224-225°. Calculé %, C 82,93; H 5,69; N 11,38; trouvé %, C 82,38; H 5,80; N 11,07. La condensation de la fluoroyl-(2) acétone avec le chlorhydrate de semicarbazide, en présence d'acétate de sodium, fournit le même pyrazole. Trouvé %, C 82,78; H 5,87; N 11,32.

Fluoryl-méthyl-phénylpyrazole, $C_{23}H_{18}N_2$. — Des quantités équimoléculaires de β-dicétone et de phénylhydrazine sont chauffées, en solution alcoolique, pendant 1 h 30 mn. Cristaux jaune clair (cyclohexane ou éther de pétrole). F 151°. Calculé %, C 85,71; H 5,69; N 8,69; trouvé %, C 85,76; H 5,68; N 8,88.

(1) H. Meerwein et D. Vossen, *J. Prakt. Chem.*, 141, 1934, p. 149.
(2) M. Martynoff, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1220.
(3) G. T. Morgan et R. B. Tunstall, *J. Chem. Soc.*, 125, II, 1924, p. 1963.
(4) W. E. Bachmann et J. C. Sheehan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1940, p. 2687.

(*Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de la Sorbonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la synthèse d'acides à longue chaîne ω-hydroxylés par l'intermédiaire des composés acétyléniques.* Note de MM. **Roland Epsztein** et **Serge Holand**, présentée par Jacques Tréfouël.

Les auteurs décrivent la préparation de quelques α-ω acides éthers acétyléniques à longue chaîne (C_{16} et C_{17}), par l'intermédiaire des éthers ω-chlorés acétyléniques. L'hydrogénation catalytique de ces acides éthers conduit, suivant les composés employés et les conditions de travail choisies, soit aux acides éthers, soit directement aux acides alcools saturés correspondants.

Dans des travaux antérieurs (1), (2), (3), Marszak, Guermont et l'un de nous ont décrit la préparation d'α-ω-dichlorures acétyléniques à longue chaîne, $Cl(CH_2)_nC\equiv C(CH_2)_mCl$ et la synthèse, à partir de ceux-ci, de composés, aussi bien non saturés que saturés, contenant à leurs deux extrémités des fonctions identiques telles qu'acide, amine, etc.

Il nous semblait alors intéressant d'étendre ces recherches à la synthèse de composés contenant en α-ω deux fonctions différentes. En effet, de tels composés peuvent se prêter à des réactions très variées et, de plus, certains d'entre eux, notamment des hydroxyacides, se rencontrent parmi les produits naturels.

Il nous paraissait indiqué de préparer en premier lieu des éthers à longue chaîne ω-chlorés, $RO(CH_2)_nC\equiv C(CH_2)_mCl$, puis de remplacer l'atome de chlore par la fonction voulue. D'autre part, les éthers benzyliques nous semblaient ici particulièrement intéressants, étant donné la facilité avec laquelle de tels composés se laissent couper au niveau de l'oxygène.

Pour préparer les éthers acétyléniques ω-chlorés, on pouvait envisager, entre autres, de condenser les éthers ω-bromés avec les dérivés sodés des acétyléniques vrais ω-chlorés :

$$RO(CH_2)_nBr + NaC\equiv C(CH_2)_mCl \rightarrow RO(CH_2)_nC\equiv C(CH_2)_mCl.$$

Nous avons donc choisi comme matière première le benzyloxy-1 bromo-4 butane (I),

(I) $C_6H_5CH_2O(CH_2)_4Br$ (É$_{0,2}$ 108°; $n_D^{18,5}$ 1,5275)

qui se prépare facilement par action du dibromobutane sur le benzylate de sodium.

Nous avons d'abord constaté que cet éther bromé réagit avec l'acétylure de sodium dans l'ammoniac liquide, donnant avec un rendement de 80 %, le benzyloxy-1 hexyne-5 (II),

(II) $C_6H_5CH_2O(CH_2)_4C\equiv CH$ (É$_{0,1}$ 85°; $n_D^{20,5}$ 1,5050).

Nous avons alors condensé le même éther bromé avec le chloro-1 undécyne-10, $Cl(CH_2)_9C\equiv CH$. Nous avons ainsi obtenu le benzyloxy-1 chloro-15 pentadécyne-5 (III), avec un rendement de l'ordre de 30 %.

(III) $C_6H_5CH_2O(CH_2)_4C\equiv C(CH_2)_9Cl$ É$_{\text{vide poussé}}$[4] 130-140°; n_D^{20} 1,5040).

A partir de cet éther ω-chloré, nous avons pu préparer quelques acides à longue chaîne, contenant en position ω-une fonction éther.

Ainsi, ce composé, par chauffage avec le cyanure de sodium et hydrolyse du nitrile obtenu, nous à conduits à un acide éther acétylénique, le benzyloxy-16 hexadécyne-11 oïque (IV)

(IV) $C_6H_5CH_2O(CH_2)_4C\equiv C(CH_2)_9COOH$

(F 34°; ester éthylique : É$_{\text{vide poussé}}$ 150-160°; $n_D^{18,5}$ 1,4920).

Le même éther chloré, chauffé au reflux avec le malonate d'éthyle sodé dans l'alcool absolu, a fourni le dicarbéthoxy-1.1 benzyloxy-16 hexadécyne-11 (V),

(V) $C_6H_5CH_2O(CH_2)_4C\equiv C(CH_2)_9CH(COOC_2H_5)_2$, (É$_{\text{vide poussé}}$ 190; n_D^{21} 1,4870).

L'acide correspondant, le benzyloxy-17 carboxy-2 heptadécyne-12 oïque

(VI) $C_6H_5CH_2O(CH_2)_4C \equiv C(CH_2)_9CH(COOH)_2$,

fond à 62°. Chauffé à 160°, ce diacide perd une molécule de CO_2, donnant l'acide benzyloxy-17 heptadécyne-12 oïque (VII)

(VII) $C_6H_5CH_2O(CH_2)_4C \equiv C(CH_2)_{10}COOH$

(F 34-35°; ester éthylique : $É_{\text{vide poussé}}$ 160; $n_D^{17,5}$ 1,4900)

En ce qui concerne l'hydrogénation catalytique de ces composés, nous avons observé une différence de comportement entre les monoacides (IV) et (VII) d'une part, et le diacide (VI) d'autre part. Les deux premiers, en présence de nickel Raney, absorbent deux molécules d'hydrogène et fournissent les acides éthers saturés attendus, respectivement le benzyloxy-16 hexadécanoïque (VIII), éther d'un acide naturel, l'acide junipérique,

(VIII) $C_6H_5CH_2O(CH_2)_{15}COOH$ (F 59°)

et le benzyloxy-17 heptadécanoïque, (IX) éther de l'acide ω-hydroxy-margarique, lui-même déjà connu [5], [6],

(IX) $C_6H_5CH_2O(CH_2)_{16}COOH$ (F 62°).

Par contre, le diacide (VI) absorbe, dans les mêmes conditions, trois molécules d'hydrogène; il subit une hydrogénolyse et donne directement l'acide hydroxy-17 carboxy-2 heptadécanoïque (X).

(X) $HO(CH_2)_{15}CH(COOH)_2$ (F 117°).

Désirant voir dans quelle mesure l'acidité intervient ici, nous avons hydrogéné le sel de sodium du même diacide. Celui-ci absorbe seulement deux molécules d'hydrogène et fournit normalement le benzyloxy-17 carboxy-2 heptadécanoïque (XI),

(XI) $C_6H_5CH_2O(CH_2)_{15}CH(COOH)_2$ (F 84-85°).

Signalons qu'en présence de platine, comme on pouvait s'y attendre, les monoacides (IV) et (VII) subissent également une hydrogénolyse. Nous reviendrons sur cette question dans une publication ultérieure.

D'autre part, nous avons condensé le dérivé sodé du chloro-1 undécyne-10 avec le phénoxy-1 bromo-4 butane dans l'ammoniac liquide, ce qui nous a donné un composé acétylénique à longue chaîne contenant en α-ω une fonction éther phénolique et un atome de chlore (XII),

(XII) $C_6H_5O(CH_2)_4C \equiv C(CH_2)_9Cl$ ($E_{\text{vide poussé}}$ 145°; $n_D^{24,5}$ 1,5095).

Ce dernier, tout comme le composé (III), nous a fourni, par l'intermédiaire du nitrile correspondant, l'acide phénoxy-1 hexadécyne-11 oïque (XIII),

(XIII) $C_6H_5O(CH_2)_4C \equiv C(CH_2)_9COOH$ (F 71°)

qui, hydrogéné en présence de nickel Raney, a donné l'éther phénolique de l'acide junipérique (XIV),

(XIV) $C_6H_5O(CH_2)_{15}COOH$ (F 88-89°).

En conclusion, les éthers acétyléniques ω-chlorés, $RO(CH_2)_nC{\equiv}C(CH_2)_mCl$, et en particulier les éthers benzyliques ($R = C_6H_5CH_2-$), dont la synthèse est assez aisée, se sont montrés des produits intermédiaires intéressants pour la préparation de composés polyfonctionnels à longue chaîne, aussi bien acétyléniques que saturés. Ces recherches sont poursuivies.

(1) I. Marszak et J.-P. Guermont, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 141.
(2) I. Marszak et J.-P. Guermont, *Bull.*, 1956, p. 464.
(3) R. Epsztein et I. Marszak, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 283.
(4) vide poussé $= 1.10^{-4}$ approximativement.
(5) E. A. Ogorodnikova et coll., *Doklady Akad. Nauk S. S. S. R.*, 1953, p. 553-556.
(6) P. Chuit et M. Hausser, *Helv. Chim. Acta*, 12, 1929, p. 463.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Structure cristalline du monohydrate d'acide sulfurique.* Note de Mme **Pauline Bourre-Maladiere**, présentée par M. Charles Mauguin.

H_2SO_4, H_2O fond à 8°,6 C. En laissant refroidir dans la glace fondante, un mélange d'eau et d'acide dont les proportions correspondent à la composition du monohydrate, on obtient assez facilement des cristaux uniques sous forme de longues aiguilles légèrement aplaties allongées suivant un axe cristallographique que nous appelons $\vec{c}$.

Pour prévenir l'hydratation, pendant toutes les manipulations et la prise des clichés, le cristal est maintenu à basse température (—100° C environ) dans un jet d'air froid et sec produit par ébullition d'air liquide.

Nous avons enregistré à la chambre de Weissenberg (CuK_α) les clichés de l'équateur $hk0$, des strates correspondantes, et avec un cristal coupé, convenablement orienté, ceux de l'équateur ($h0l$) et de la strate ($h1l$).

H_2SO_4, H_2O cristallise dans le système monoclinique. Les extinctions systématiques indiquent le groupe de symétrie $P_{2_1/a}(C_{2h}^5)$.

La maille élémentaire est définie par les paramètres suivants :

$$a = 8,16 \text{ Å}, \quad b = 6,98 \text{ Å}, \quad c = 6,96 \text{ Å}, \quad \beta = 105°45'.$$

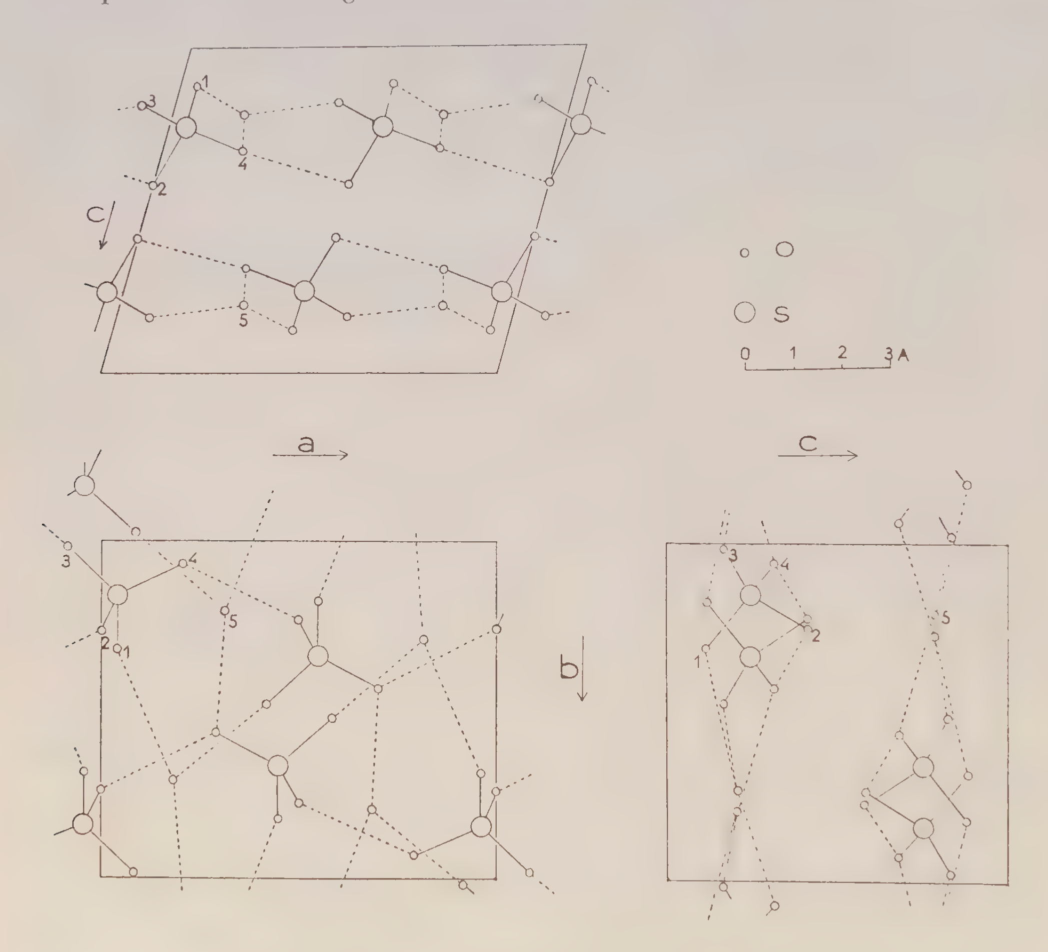
Il y a 4 mol dans la maille, en effet on calcule ainsi une densité de 2,02, valeur compatible avec celle de la densité mesurée à l'état liquide : 1,79.

La structure a été résolue par l'interprétation de la fonction de Patterson sur les projections xy et xz. Plusieurs séries-différence ont été calculées sur ces deux projections. On a aussi utilisé le calcul d'une projection généralisée [1] sur $l = 1$.

Le tableau suivant donne les coordonnées atomiques :

	S.	O_1.	O_2.	O_3.	O_4.	O_5.
$\frac{x}{a}$	0,038	0,038	0	0,918	0,205	0,320
$\frac{y}{b}$	0,161	0,320	0,268	0,018	0,067	0,207
$\frac{z}{c}$	0,247	0,116	0,418	0,170	0,320	0,793

Les trois projections de la maille élémentaire avec les positions atomiques sont représentées sur la figure.



Dans le tétraèdre SO_4, les distances interatomiques (en Å) sont les suivantes :

$$S—O_1 = 1,43, \quad S—O_2 = 1,51, \quad S—O_3 = 1,40, \quad S—O_4 = 1,50.$$

Le calcul des distances intermoléculaires oxygène-oxygène montre l'existence de liaisons hydrogène qui ont été représentées sur la figure en trait interrompu.

Les tétraèdres SO_4, que fait correspondre un plan miroir normal à b avec

glissement $c/2$ sont associés par la liaison hydrogène $O_4 - O_2^*$ de 2,62 Å et forment ainsi deux groupes de chaînes parallèles à l'axe a. L'un est traversé par le plan $y = (1/4)b$, l'autre par le plan $y = (3/4)b$.

Toutes les chaînes d'un même groupe forment un feuillet parallèle au plan $z = 0$. Les molécules d'eau se placent dans les feuillets entre deux chaînes et sont associées à l'une d'elles par les liaisons hydrogène $O_5 O_3^*$ de 2,60 Å, $O_5 O_1^*$ de 2,92 Å et à l'autre par la liaison hydrogène $O_5 O_4^*$ de 2,63 Å.

Ainsi dans chaque chaîne les tétraèdres SO_4 sont associés entre eux par une liaison hydrogène, et dans chaque feuillet les chaînes, parallèles, sont associées par l'intermédiaire des liaisons hydrogène qu'elles forment avec l'eau.

La distance interatomique la plus courte entre deux feuillets est de 3,3 Å.

(1) W. Cochran et H. B. Dyer, *Acta Cryst.*, 5, 1952, p. 634.

(*Laboratoire central des Services chimiques de l'État.*)

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Étude préliminaire de la structure cristalline du chlorhydrate de pipéridine.* Note de M. **Claude Rérat**, présentée par M. Charles Mauguin.

Le chlorhydrate de pipéridine $C_5H_{11}N$, HCl, appartient au groupe de recouvrement n° 57 : Pcmb. La maille a pour arêtes : $a_0 = 9,84$ Å ± 0,05 Å; $b_0 = 9,86$ Å ± 0,05 Å; $c_0 = 7,2$ Å ± 0,1 Å. Elle contient quatre molécules en position spéciale : le chlore, l'azote et un carbone se trouvent sur le plan de symétrie m.

Préparation des cristaux. — Par refroidissement de sa solution chlorhydrique saturée, le chlorhydrate de pipéridine cristallise en aiguilles ou en lamelles très allongées.

Mesure de la densité. — En immergeant un cristal dans un liquide de même densité (mélange alcool chloroforme), puis mesurant la densité du liquide, on trouve

$$d_m = 1,12 \text{ g/ml} \pm 0,05 \text{ g/ml}.$$

Étude radiocristallographique. — *Conditions expérimentales.* — Radiation $K\alpha_1$ du cuivre ($\lambda = 1,54050$ Å). Chambre de Weissenberg de 240 mm de circonférence.

Système cristallin. — Orthorhombique.

Mesures des paramètres de la maille. — Elles ont été effectuées à partir des taches de notation (h00), (0k0) et (00l),

$$a_0 = 9,84 \text{ Å} \pm 0,05 \text{ Å},$$
$$b_0 = 9,86 \text{ Å} \pm 0,05 \text{ Å},$$
$$c_0 = 7,2 \text{ Å} \pm 0,1 \text{ Å}.$$

Recherche du groupe de recouvrement. — L'étude des extinctions systématiques du réseau réciproque ne permet pas d'établir sans ambiguïté la nature du groupe de recouvrement. Les réflexions possibles sont en effet :

(hkl), tous les ordres;
($hk0$), $k = 2n$;
($h0l$), tous les ordres;
($0kl$), $l = 2n$;
($h00$), tous les ordres;
($0k0$), ($k = 2n$);
($00l$), ($l = 2n$).

Ce sont les réflexions des groupes n°s 29 : Pc2_1b et 57 : Pcmb.

Nombre de molécules par maille (Z). — Avec Z = 4 on trouve une densité théorique

$$d_c = 1,16 \text{ g/ml} \pm 0,03 \text{ g/ml}$$

en accord avec la valeur de la densité mesurée d_m.

Étude de la densité électronique. — Les diagrammes de Fourier-Patterson et de Fourier-Bragg [projections sur les plans (001) et (010)] ont permis de préciser le groupe de recouvrement : il s'agit du groupe Pcmb. Les molécules sont en position spéciale.

Les molécules sont approximativement parallèles au plan (001). Le chlore, l'azote et un carbone sont situés sur le plan de symétrie : $y = 1/4$. Les quatre autres atomes de carbone sont en position générale, deux à deux symétriques par rapport à ce plan.

RADIOGÉOLOGIE. — *Sur la présence d'un phosphate d'uranyle dans une granulite de Bretagne.* Note (*) de M. **Grégoire Kaplan**, présentée par M. Francis Perrin.

Dans une granulite de Kernevez en Plouray (Morbihan) anormalement radioactive, un phosphate complexe fluorescent d'uranyle s'est développé à la surface des cristaux de quartz. L'auteur tente de contribuer à l'étude de la géochimie de l'uranium en analysant les caractères de la roche et du minéral fluorescent.

Nous avons récolté l'été dernier à Kernevez en Plouray (Morbihan) une granulite qui s'est signalée à notre attention par une anomalie de radioactivité γ de 13 % environ (de 35 à 45 chocs/s A. V. P.). Cette anomalie coïncide curieusement avec un changement de faciès dans la roche (apparition d'orthoses roses), qui est alors nettement moins altérée qu'à l'accoutumée. Le contact est net au centimètre près.

Sous la lumière ultraviolette, l'échantillon présente de nombreux points de fluorescence verte bien répartis dans la masse de la roche.

La roche de Kernevez est grenue, très claire, riche en quartz limpides, xénomorphes, en albites blanches, orthoses (1) roses; les micas sont représentés par de la muscovite. Les dimensions moyennes de ces cristaux sont : quartz, 3,5 mm; feldspaths, 2,5 mm; micas, 1,5 mm.

L'albite en lame mince montre sa mâcle caractéristique associée parfois à celle de Carlsbad; l'orthose, très altérée, avec des plages chloritisées, est en voie d'albitisation.

L'analyse chimique nous a donné les résultats suivants :

	Pourcentages.		Pourcentages.
SiO_2	72,8	Na_2O	3,2
Al_2O_3	16,1	K_2O	4,4
Fe_2O_3	0,4	TiO_2	0,2
FeO	0,4	P_2O_5	0,3
MnO	0,02	H_2O comb.	0,7
MgO	0,0	CO_2	0,8
CaO	1,4	TOTAL	100,7

Cette roche, très riche en silice peut être désignée par les paramètres I, (3) 4, ′2, 3 de la classification C.I.P.W.

Le rapport calculé orthose/plagioclase est égal à 0,8 avec 16 % d'anorthite dans le plagioclase.

Les barylites entrent pour 1,8 % dans la composition de cette granulite. La teneur élevée en CO_2 est en accord avec l'état d'altération des orthoses.

Le minéral fluorescent extrêmement ténu n'est pas individualisable à l'œil nu. Il se présente au microscope comme un enduit d'aspect amorphe ou cryptocristallin à la surface des cristaux de quartz dans la presque totalité des cas. Il nous est arrivé cependant de rencontrer de ces placages cristallisés sous forme de lames crénelées dont les angles paraissent droits. En lumière blanche, ces cristaux semblent jaunâtres.

Le minéral fluorescent ne pouvant être isolé, ni par grattage ni par broyage, il nous fallut le mettre en solution en lavant à l'acide nitrique des grains de quartz triés. Nous avons reconnu ensuite par les méthodes de l'analyse microchimique classique la présence des corps suivants : calcium, cuivre, uranium, ion phosphate.

Nous avons remarqué l'absence du cobalt, de l'arsenic, du plomb et de l'argent. Il semble donc qu'on ait affaire à un phosphate complexe d'uranyle.

Le dosage de l'uranium par la plaque nucléaire a montré que le minéral étudié émet environ 119 $\alpha/cm^2/s$, ce qui correspond à une teneur en uranium voisine de 60 % (avec une certaine imprécision). La présence de thorium a été reconnue à cette occasion grâce aux trajectoires longues du thorium C′.

L'examen d'une plaque nucléaire placée au contact d'une lame mince

de la roche pendant trois semaines montre que tous les éléments de la roche ne sont pas également radioactifs.

On peut distinguer pour 16 zones particulièrement radioactives la répartition suivante :

a. Neuf sources coïncident strictement avec des régions chloritisées dans les feldspaths altérés (orthose le plus souvent). La chloritisation paraît s'être établie autour d'inclusions opaques disposées dans la trame du cristal. Ces chlorites peuvent émettre $112.10^{-3}\,\alpha/cm^2/s$, leur teneur en uranium serait alors de 0,7 %.

b. Sept autres sources sont presque toutes placées entre de grands cristaux. Ces sources sont minuscules et seul un zircon a pu être déterminé. Elles peuvent fournir jusqu'à $31\,\alpha/cm^2/s$ (soit approximativement 15 % d'uranium).

La teneur totale de cette roche en uranium, mesurée par fluorimétrie fournit le chiffre de 23 parties par million.

La présence de tels phosphates d'uranyle fluorescent dans une roche granitique, en dehors des gisements uranifères, ne semble pas un phénomène exceptionnel. Elle a été, entre autre, récemment signalée en Vendée par MM. Roubault et Coppens ([2]), en Bretagne par MM. Coppens et Hussein ([3]) et en Turquie par M. Ayan ([4]).

Il serait intéressant de rechercher l'origine de cette minéralisation. A ce travail, il conviendrait de joindre une étude de la répartition de la radioactivité dans les différents éléments minéralogiques, en fonction de la composition chimique et de l'histoire des roches. Cette étude est en cours.

(*) Séance du 10 février 1958.

([1]) Le terme d'orthose désigne ici un feldspath potassique ne présentant pas la mâcle du microcline. Seule une étude spéciale à la platine universelle permettrait de trancher le cas.

([2]) M. Roubault et R. Coppens, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 101.

([3]) R. Coppens et H. A. M. Hussein, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1818.

([4]) M. Ayan, Communication orale.

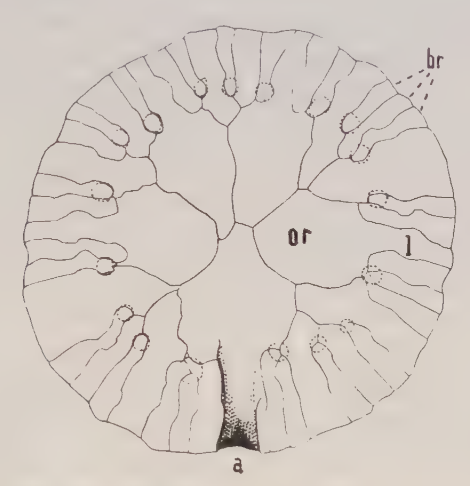
PALÉONTOLOGIE. — *Sur le genre* Tiaracrinus *Schultze.*

Note de Mlle **Dorothée Le Maitre**, transmise par M. Gaston Delépine.

L'étude de calices de *Tiaracrinus quadrifrons* Schultze et *Tiaracrinus Soyei* Oehlert trouvés dans le Couvinien inférieur du Sud-Oranais, permet de compléter la diagnose du génotype et de préciser la place de *Tiaracrinus* dans la Systématique.

Le genre *Tiaracrinus* fut décrit par Schultze en 1867 et placé avec quelque doute parmi les Blastoïdés. La description qu'il fait de son génotype *Tiaracrinus quadrifrons* est d'ailleurs erronée : la base est considérée

comme tegmen et inversement. La place de ce genre dans la Systématique subit par la suite des vicissitudes. Tandis qu'Oehlert (1882) l'attribue aux Crinoïdes, Jækel (1899), suivi par Bather (1900), Zittel (1924), puis Chauvel (1939) le rangent parmi les Cystoidés Rhombifères, — famille des *Tiaracrinidæ* — pour les trois derniers auteurs. Plus tard Bassler (1938), Bassler et Moodley (1943), tout comme Oehlert, le placent parmi les Crinoidés, famille des *Pisocrinidæ*.



Tegmen du calice de *Tiaracrinus quadrifrons* Schultze du Sud-Oranais. (× 7.)

C'est en 1926 que Springer, signalant l'erreur de diagnose de Schultze, met le premier en évidence, les rapports qui existent entre les Crinoides *Zophocrinus* et *Tiaracrinus* mais ce sont Moore et Laudon (1943) qui font entrer le genre *Tiaracrinus* dans la famille des *Zophocrinidæ*. Toutefois des doutes subsistent encore sur la place exacte que doit occuper *Tiaracrinus*; c'est ainsi qu'en 1953, Ubaghs [1] le donne comme Crinoïde de position systématique douteuse.

Cette Note a pour but de mettre en évidence tant au point de vue paléontologique que systématique, les faits nouveaux révélés par l'étude de calices de *Tiaracrinus* trouvés dans le Sud-Oranais.

En l'état actuel de nos connaissances, trois espèces de *Tiaracrinus* sont connues :

1° *Tiaracrinus quadrifrons* Schultze = *Staurosoma rarum* Barrande du Coblencien (F_2) de Bohême et du Couvinien d'Allemagne.

2° *Tiaracrinus oehlerti* Schultze = *Tiaracrinus soyei* Oehlert du Coblencien du Massif armoricain (France).

3° *Tiaracrinus tetraedra* Jækel du Couvinien d'Allemagne. Dans une Note antérieure [2], j'ai fait connaître la présence de *Tiaracrinus quadrifrons* dans le Couvinien inférieur du Sud-Oranais; plus récemment, *Tiara-*

crinus soyei a été trouvé dans la même région, au même niveau stratigraphique [3].

Le calice africain de *Tiaracrinus quadrifrons* apporte un complément important d'information. Il a bien, et plus que ne le pensait Springer, tous les caractères du genre *Zophocrinus* particulièrement en ce qui touche la structure du tegmen. Celui-ci comprend cinq orales à forme de fer de lance (or), la plaque postérieure étant un peu plus grande que les autres (*voir* figure ci-contre). Elles se rejoignent au centre où elles sont jointives et se prolongent jusqu'à la périphérie par leurs parties distales, rétrécies, formant languettes (*l*). Les cinq languettes séparent cinq groupes de plaques marginales, ce sont les brachiales (br) qui sont irrégulières de forme, de dimensions (longueur et largeur), la plupart étroites et allongées. Leur nombre varie dans chaque secteur de 6 à 10. Elles ne coïncident pas en position avec les radiales. Ce sont elles, avec les prolongements distaux des orales, qui forment la couronne du tegmen.

De plus, deux points nouveaux sont acquis : 1° à cheval sur les sutures des brachiales, sont de petites fossettes (en pointillé sur le dessin), 18 au total, formant un cercle à peu près continu. Il est permis de les interpréter comme étant les points d'attache des bras ainsi qu'il appert dans le genre *Zophocrinus*; 2° L'anus (a), pour la première fois, a pu être décelé sur le calice saharien : il se situe marginalement, à la limite du tegmen et des radiales [4].

Ainsi les caractères de *Tiaracrinus* et *Zophocrinus* se révélant identiques, ces deux genres doivent donc bien entrer dans une même famille, celle des *Zophocrinidæ*. De plus, les fossettes, points d'attache des bras, sont très réduites chez *T. quadrifrons*, tout comme chez *Zophocrinus*. Ceci permet de penser que les bras devaient être graciles, semblables à ceux des *Catillocrinidæ*. Enfin, les ressemblances de caractères que présentent les genres *Tiaracrinus* et *Zophocrinus* avec ceux du genre *Catillocrinus*, autorisent, semble-t-il, à situer la famille des *Zophocrinidæ* à côté de celle des *Catillocrinidæ*.

Un calice de *Tiaracrinus soyei* a été trouvé dans le Sud-Oranais. L'état de ce spécimen ne permet pas de décrire le tegmen de cette espèce qui demeure inconnu. Sa présence en Afrique du Nord est cependant un fait intéressant à signaler. *T. soyei* était connu uniquement dans la région de Sablé (Mayenne) mais, à ce gisement cité depuis longtemps par les auteurs, il faut ajouter :

1° Dans le Massif armoricain : le calcaire de la Grange, région de Chalonnes (Maine-et-Loire) d'âge Couvinien inférieur où l'espèce n'est pas rare car j'ai pu examiner un bon nombre de calices (en réalité, des moulages naturels) provenant de ce calcaire, au Laboratoire de Paléontologie animale de l'Université de Liège.

2° Ben Zireg, près Colomb-Béchar (Sud-Oranais) dans des couches du Couvinien inférieur.

Conclusions. — 1° Deux espèces de *Tiaracrinus* sont présentement connues en Afrique du Nord; elles s'y trouvent au même niveau stratigraphique qu'en Europe; 2° L'étude du calice de *T. quadrifrons* africain précise et complète la diagnose du type et permet de l'inclure avec *Zophocrinus* dans la famille des *Zophocrinidæ*, au voisinage de celle des *Catillocrinidæ*; 3° La découverte de *Tiaracrinus* dans le Sud-Oranais, confirme que le genre appartient à la province méditerranéenne, ce qu'indiquait déjà sa présence dans les calcaires d'âge dévonien et de faciès hercynien du Nord-Ouest de l'Europe où, jusqu'alors, il avait paru confiné.

(1) *In* Piveteau, *Traité de Paléontologie*, III, 1953, p. 747.

(2) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2107.

(3) Spécimen appartenant à la Compagnie Française des Pétroles d'Algérie.

(4) L'anus a été décelé par M. Ubaghs en examinant au binoculaire ce tegmen recouvert d'une goutte d'huile de cèdre et d'un couvre-objet. Le dessin du tegmen lui est dû.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Remarques sur l'inhibition des bourgeons axillaires de la pousse herbacée des végétaux ligneux.* Note de Mlle **Suzanne Allary**, présentée par M. Raoul Combes.

L'absence de développement des bourgeons sur la pousse herbacée en croissance des végétaux ligneux peut être due à des causes variées : dormance ou inhibition corrélative. Dans ce dernier cas, l'influence peut être exercée, soit par les jeunes feuilles du bourgeon terminal, soit par les limbes de grande taille. Chez d'autres espèces, l'action conjuguée des deux types d'organes est nécessaire pour aboutir à une inhibition totale.

On admet généralement que chez les végétaux herbacés, plantules de légumineuses notamment, l'inhibition des bourgeons axillaires est provoquée par les petites feuilles encore incluses dans le bourgeon terminal [1]. Récemment, on a pu montrer que les limbes adultes du pois n'étaient pas sans effet [2], mais leur influence reste beaucoup plus faible que celle des jeunes éléments apicaux.

Peu de recherches ont été faites sur les végétaux ligneux. On sait toutefois [3] que le comportement du Lilas est très spécial : les feuilles de longueur inférieure à 10 mm ont un faible pouvoir inhibiteur, alors que les limbes de grande taille sont capables d'empêcher tout développement des méristèmes sous-jacents (influence basipète). Lorsqu'ils sont assez nombreux, ils peuvent même exercer une inhibition acropète additive.

Le but de la présente Note est de montrer que le comportement du Lilas, s'il n'est pas exceptionnel, ne se retrouve pas chez tous les végétaux

ligneux. Suivant les espèces, le développement des axillaires est contrôlé par des mécanismes divers.

Dans de jeunes taillis de 3 à 5 ans, nous avons choisi, en avril, un grand nombre de bourgeons aussi comparables que possible entre eux tant par leur volume que par leur position sur le rameau qui les porte. La vigueur du rameau d'un an [mesurée par sa longueur et son diamètre moyen ([4])] a été également prise en considération. On sait, en effet, que ces facteurs conditionnent en grande partie le devenir des pousses herbacées ([5]). Les espèces suivantes ont été utilisées : *Acer platanoides* L., *Acer pseudoplatanus* L., *Carpinus Betulus* L., *Cornus sanguinea* L., *Evonymus europæus* L., *Fraxinus excelsior* L., *Lonicera Xylosteum* L., *Prunus avium* L., *Prunus Padus* L., *Quercus pedunculata* L., *Salix Capræa* L., *Sorbus Aucuparia* L.

Les jeunes pousses ont été réparties en six séries et lorsqu'elles mesuraient 10 cm environ (c'est-à-dire bien avant la fin de leur allongement) traitées comme suit :

Série A : Décapitation et effeuillage totale des limbes.

Série B : Ablation de tous les limbes à l'exception de ceux mesurant moins de 10 mm et encore inclus dans le bourgeon terminal.

Série C : Décapitation et ablation des feuilles à l'exception d'une paire apicale dont la taille est supérieure à 3 cm.

Série D : Mutilations identiques à celles de la série C avec en plus ablation des deux axillaires correspondant aux limbes épargnés.

Série E : Décapitation au-dessus des feuilles de 3 cm. Aucun effeuillage.

Série F : Témoins intacts.

La comparaison de ces différentes séries permet de discuter ce qui, dans l'inhibition des méristèmes axillaires, revient au bourgeon terminal et aux limbes de grande taille.

Les résultats ont été les suivants :

1° Certaines espèces (*Prunus avium*, *Evonymus europæus*, *Prunus Padus*) se comportent comme des plantules de pois, c'est-à-dire que dans la série B, nous n'avons jamais observé une seule levée d'inhibition. Au contraire, dans la série D, sous les deux feuilles de grande taille épargnées, des bourgeons se développent vigoureusement. Sur des pousses trop faibles, ils peuvent cependant ne pas évoluer, alors que dans la série A les ramifications sont abondantes, et que dans la série C les deux axillaires apicaux engendrent des rameaux longs. On sait, en effet, qu'un rameau est d'autant plus difficile à inhiber que la pousse qui le porte est plus vigoureuse ([6]), ([7]). C'est donc que les jeunes limbes apicaux sont plus fortement inhibiteurs que les feuilles adultes, mais que, comme chez le Pois, ces dernières ne sont pas totalement dépourvues d'influence.

2° D'autres espèces (*Acer platanoides*, *Fraxinus excelsior*, *Salix Capræa*) se rapprochent au contraire beaucoup du Lilas : les éléments apicaux sont

peu actifs (levées d'inhibition dans la série B); par contre, les feuilles de grande taille empêchent toute ramification au-dessous d'elles-mêmes sur des pousses très vigoureuses (aucun développement dans la série D). L'influence de ces dernières est également polarisée en direction basipète (croissance vigoureuse des axillaires supérieurs épargnés de la série C). Mais nous n'avons rien noté qui puisse rappeler une influence acropète additive (comportement identique des séries C et E).

3° Un autre groupe se caractérise par la faiblesse de l'influence exercée aussi bien par les feuilles adultes que par le bourgeon terminal (*Acer pseudoplatanus*, *Lonicera Xylosteum*, *Cornus sanguinea*). On observe des ramifications dans la série B et dans la série D. La croissance de tous les axillaires est bloquée uniquement sur les témoins n'ayant subi aucune mutilation ([8]). Donc une action conjuguée du bourgeon terminal et des feuilles de grande taille est nécessaire à l'inhibition totale. Un tel comportement n'avait encore jamais été signalé.

4° Le Chêne, le Charme et le Sorbier prennent une place à part. Quelle que soit la mutilation subie, c'est-à-dire même dans la série A, aucun axillaire n'ébauche la moindre croissance. Toutes les autres espèces citées engendrent au contraire sur chaque pousse, après décapitation et effeuillage total, de 3 à 12 ramifications. Les méristèmes de ces trois espèces ne sont donc inhibés ni par les feuilles, ni par l'apex. On peut penser ou bien qu'ils sont inhibés par l'axe lui-même ou bien qu'ils sont le siège d'une dormance extrêmement précoce, dormance qui atteindra quelques semaines plus tard les bourgeons de toutes les autres espèces. La deuxième hypothèse nous semble pour l'instant préférable, car aux environs du 25 juin des ramifications apparaissent (pousses de la Saint-Jean) dans toutes les séries expérimentales y compris celle des témoins. Or récemment Huglin ([4]) a montré que la dormance précoce de la vigne diminuait en juin pour s'établir à nouveau de façon définitive quelques semaines plus tard.

De nouvelles expériences tenteront de préciser le déterminisme de ce comportement.

(1) R. Snow, *New Phytol.*, 28, 1929, p. 343.
(2) M. Rémy et S. Allary, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1663.
(3) P. Champagnat, *Rev. Gén. Bot.*, 62, 1955, p. 325.
(4) P. Huglin, *Thèse*, Strasbourg, 1958.
(5) P. Champagnat, *Encyclopedia of plant Physiology*, 15 (sous presse).
(6) P. Champagnat, *Rev. Cytol. et Biol. végét.*, 15, 1954.
(7) J. E. Gunckel, K. V. Thimann et R. H. Wetmore, *Amer. J. Bot.*, 36, 1949, p. 145.
(8) Sur le Cornouiller, cette règle n'est même pas toujours respectée puisque les rameaux vigoureux engendrent de façon régulière des « rameaux anticipés », c'est-à-dire des levées d'inhibition en présence de l'apex et de toutes les feuilles.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Présence de plusieurs catalposides dans la pulpe des fruits du Catalpa.* Note de M[lle] **Marie-Madeleine Chollet**, présentée par M. Raoul Combes.

Le catalposide, tel qu'il a été isolé par G. Tanret, à partir de la pulpe des fruits du Catalpa est un mélange d'une quinzaine d'hétérosides très voisins, qui se distinguent les uns des autres par de légères variations dans leurs propriétés physiques.

Georges Tanret, en 1934, isola de la pulpe des fruits du Catalpa, un hétéroside : le catalposide, qui fut étudié par H. Colin et par moi-même (¹).

Après cette étude, je soumis le catalposide à divers entraînements chromatographiques. Sa tache était souvent longue et mal formée, et son R_f assez variable, mais j'attribuais ces anomalies au voisinage du front. C'est récemment, en fractionnant les oses et osides du Catalpa, par passage sur colonne de poudre de cellulose, observant que dans la région du catalposide, j'obtenais diverses fractions aux pouvoirs rotatoires différents et aux taches légèrement décalées, les cristaux de catalposide obtenus à partir d'une des fractions étant incapables d'amorcer la cristallisation dans les autres, que je fus amenée à douter de la pureté du catalposide.

Lors des premiers entraînements chromatographiques systématiques entrepris pour élucider ce problème, j'utilisais comme entraîneur, le mélange : pyridine-alcool isoamylique-eau. Dans ces conditions, je n'obtenais, avec les diverses fractions de catalposide que des taches ovales, faiblement décalées. J'observais toutefois des variations dans la teinte des taches; certaines, celles correspondant aux R_f les plus faibles et situées face à la tache donnée par une solution fraîche de catalposide apparaissant, ainsi que cette dernière, en jaune orangé par le phtalate d'aniline, tandis que d'autres, situées plus bas, et face à la tache donnée par une solution de catalposide de préparation ancienne et légèrement hydrolysée, apparaissaient en jaune citron.

C'est avec le mélange : butanol-acide acétique-eau, comme entraîneur, que la complexité du catalposide *m'* est réellement apparue.

A température assez basse, les sucres, très peu entraînés par ce mélange ternaire, restent dans la partie supérieure des chromatogrammes, tandis que le catalposide étend sa tache sur une grande longueur. Il est alors aisé de distinguer, de haut en bas de cette tache, une série de centres, une douzaine, en première approximation, dont les R_f sont les suivants : 23,5, 25,3, 30, 37, 41, 43, 50, 55,5, 60, 63, 66, 69, 73 (R_f du glucose : 4,3).

Par cristallisation fractionnée, j'ai séparé les divers constituants du catalposide, suivant les diverses phases de la cristallisation par observation directe et par examens microscopiques. La pureté des fractions

était étudiée par la détermination des points de fusion au bloc Maquenne.

J'ai ainsi obtenu une quinzaine de fractions différentes, pouvant se rassembler en trois groupes.

Constituent un premier groupe, les fractions les moins solubles du catalposide (14 %). Il s'agit d'aiguilles assez longues, se mettant bout à bout, de manière à former de longs fils sinueux ou des cordons. Certaines de ces aiguilles s'assemblent en un réseau arachnéen, à trame régulière et lâche; d'autres, en un réseau à trame irrégulière et serrée; d'autres, en un fin chevelu qui s'agglomère en cordons. Les points de fusion de ces substances s'échelonnent entre 234 et 224° (234, 230 et 228°).

En un deuxième groupe, entrent les fractions du catalposide les plus abondantes (65 %). Ces fractions sont constituées d'aiguilles qui s'assemblent en longues aiguilles flexueuses. Ce sont ces fractions qui ont été décrites lors de l'étude de l'hétéroside.

Certaines de ces longues aiguilles composées forment de grosses travées flexueuses, aux extrémités recourbées; la plupart se groupent autour de centres en masses tourbillonnantes, certaines masses tourbillonnantes étant plus longuement chevelues et sinueuses que les autres. Les points de fusion des aiguilles apparaissant sous ces formes sont compris entre 224 et 218° (222, 219°).

Constituent un troisième groupe (20 % du catalposide), les éléments les plus solubles, éléments aux points de fusion les plus bas. Il s'agit de substances qui entre 140 et 156° se volatilisent presque complètement, les parties subsistantes fondant ensuite entre 176 et 218° (214, 213, 208, 198°). Formées d'aiguilles beaucoup plus courtes que les précédentes, ces substances ne présentent pas la tendance à s'associer bout à bout en fils ou aiguilles composées. Certaines demeurent disséminées : ces formes, abondantes, fondent entre 216 et 218°. D'autres se groupent parallèlement les unes aux autres, en paquets qui, à l'œil nu, dans la solution, semblent de gros cristaux, en forme de barres rectangulaires, ces barres précipitant isolément ou se groupant en mâcles ou en étoiles. (F 215 à 206°). Une de ces formes, fondant à 214°, à précipité en barres si courtes qu'elles semblaient presque granuleuses.

Ainsi, c'est à une véritable pulvérisation du catalposide qu'aboutit sa cristallisation fractionnée, une quinzaine de substances très voisines ayant été extraites simultanément et désignées sous un même nom.

Sans la finesse de l'analyse chromatographique, le catalposide serait sans doute demeuré, longtemps encore, une espèce chimique. Il est remarquable toutefois, que lors de l'extraction du catalposide, G. Tanret avait mis de côté trois petites fractions, se demandant s'il ne s'agissait pas d'hétérosides différents. Ces fractions analysées se révèlent être des mélanges des formes les plus solubles.

Il ne peut être question de donner un nom à chacune de ces substances. C'est à peine s'il est possible de lès dénombrer, tant elles sont voisines et multiples. Disons plutôt qu'il existe, dans le Catalpa, une série de catalposides, aux propriétés physiques : solubilités, points de fusions et pouvoirs rotatoires, légèrement différentes.

Quelle relation, du point de vue chimique, existe-t-il entre ces divers catalposides ?

Le fait observé, qu'une solution légèrement hydrolysée présente, outre la tache du glucose, deux taches de couleurs légèrement différentes et situées plus bas que la tache d'une solution fraîche, fait penser qu'entre certains de ces produits, la différence pourrait aller jusqu'à l'existence d'un nombre variable de molécules de glucose dans l'édifice architectural de la molécule de catalposide. Par ailleurs, les formes les plus solubles sont presque totalement volatiles, certaines autres formes l'étant partiellement. Peut-être faut-il voir dans ces formes volatiles des termes de passage aux formes les plus stables.

Un prochain travail sur les relations entre les divers hétérosides du Catalpa me permettra peut-être d'aborder ce problème, bien qu'il ne puisse être question, actuellement, d'isoler de ces diverses substances, à l'état pur, des quantités suffisantes, pour qu'on puisse mener à bien l'étude de leur constitution chimique.

(1) *Comptes rendus*, **216**, 1943, p. 677.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action de la ribonucléase sur le noyau du* Batophora Oerstedi, *J. Ag.*, *Dasycladacées*. Note (*) de Mme **Simone Puiseux-Dao**, présentée par M. Lucien Plantefol.

La ribonucléase agissant sur des *Batophora* vivants entraîne des perturbations dans le fonctionnement du noyau, surtout au niveau des nucléoles.

Comme la plupart des Algues de la famille des Dasycladacées, le *Batophora Oerstedi* reste à l'état unicellulaire pendant toute sa vie végétative (J. Haemmerling et son école). Le noyau unique, volumineux, se situe alors dans la partie basale de la plante, formée soit d'un seul filament, soit parfois de plusieurs filaments tous rattachés à la même masse de rhizoïdes. Le noyau ressemble à celui des Acétabulaires par sa taille et sa structure (*fig.* 1). Il possède, jeune, un seul nucléole, mais lorsque le métabolisme devient actif, plusieurs nucléoles plus ou moins sinueux se développent.

Chez le *Batophora*, fixé et coloré, on peut voir de nombreuses sécrétions

en forme de gouttelettes fines qui semblent sortir du noyau et s'éparpiller dans le cytoplasme voisin. Une observation plus approfondie montre, en outre, que ces gouttelettes proviennent des nucléoles et qu'elles traversent le suc nucléaire avant d'être exsudées dans la zone périnucléaire (photographie). Chez les *Acetabularia* et *Neomeris* des extrusions nucléaires du même type se trouvent sur les préparations cytologiques, mais elles sont en général visibles surtout pendant la période qui précède la division du noyau; d'où l'intérêt du *Batophora*.



Fig. 1. — Noyau quiescent de *Batophora Oerstedi* (× 500) :
1, nucléoles; 2, nucléoplasme parsemé de gouttelettes provenant des nucléoles; 3, membrane nucléaire; 4, gouttelettes émises dans le cytoplasme périnucléaire.

Fig. 2. — Noyau de *Batophora Oerstedi* après un séjour de 17 h dans de l'eau de mer contenant 2 dg/l de ribonucléase (× 500) :
1, nucléoles réunis en une seule masse; 2, nucléoplasme contenant des gouttelettes de taille très variable; 3, membrane nucléaire; 4, grosses gouttelettes émises dans le cytoplasme périnucléaire.

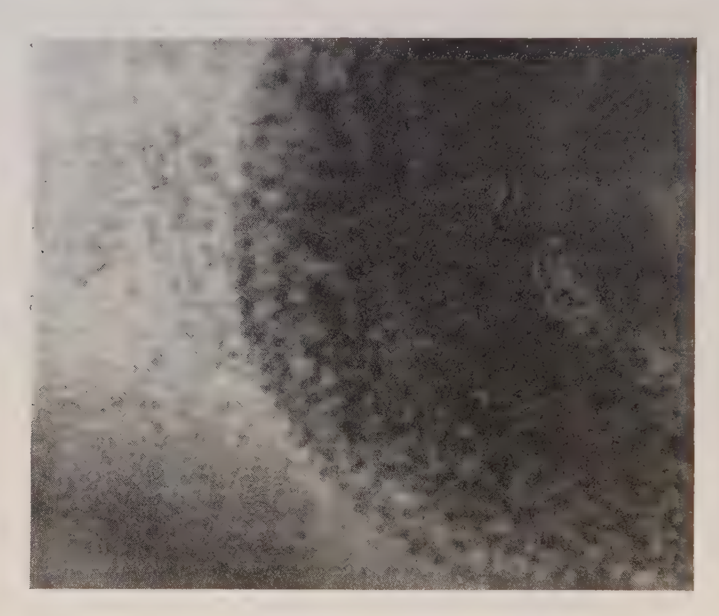
Ces observations se rapprochent de travaux, effectués sur un matériel zoologique très varié, qui démontrent l'existence de sécrétions nucléolaires dans le cytoplasme. De telles images appuient d'ailleurs les thèses de T. Caspersson et de J. Brachet attribuant un rôle important aux nucléoles dans les synthèses protidiques.

Étant donné les idées actuelles sur la part des ribonucléoprotéines dans le métabolisme azoté, nous avons essayé de voir si la ribonucléase agissant sur les Algues vivantes pouvait influencer d'une manière quelconque le phénomène permanent d'émissions nucléolaires chez le *Batophora*.

De la ribonucléase a donc été dissoute dans de l'eau de mer à des concentrations variables et des Algues ont été placées dans ce milieu pendant des périodes plus ou moins longues. Les conditions expérimentales étaient les suivantes : cristallisoirs de verre incolore contenant 500 ml de solution dans laquelle séjournent une cinquantaine de plantes (température, 25° C; éclairement, 2 500 lx et photopériode, 12-12). Les pousses proviennent de

cultures en pleine croissance (2,5 à 3 cm de longueur) et sont élevées dans de l'eau de mer additionnée de leucine à la concentration de 1 cg/l. Le matériel est fixé en général au Carnoy et coloré à l'azocarmin acétique.

Dans une première série de recherches, la ribonucléase utilisée avait été préparée par M. J. Stolskowski. Dans ce cas, lorsque la durée d'expérimentation est inférieure à 3 h, rien n'est décelable. Pour des séjours plus



Photographie. — Noyau quiescent de *Batophora Oerstedi* (× 2 000).
On aperçoit les gouttelettes qui perlent à la surface de la membrane nucléaire.

longs, de 4 à 23 h, on observe une augmentation du nombre de gouttelettes émises par le noyau. Après 17 h les gouttelettes deviennent beaucoup plus grosses. Parallèlement la colorabilité du noyau diminue et se décèle une variation de la taille et de la forme des nucléoles : ceux-ci s'amoindrissent et finissent par s'assembler en une masse unique arrondie (*fig.* 2).

La ribonucléase provenant de la Worthington Biochemical Corporation (Freehold, N. J.) s'est révélée moins active et nous avons obtenu les mêmes faits après des séjours de durée double, voire triple.

Ces changements de forme des nucléoles font penser aux résultats des écoles allemande et belge utilisant soit l'obscurité, soit des poisons pour diminuer ou arrêter le fonctionnement du noyau chez les Acétabulaires.

De plus, de la ribonucléase dissoute dans de la solution de terre « Erdschreiber » au lieu d'eau de mer pure, a des effets beaucoup moins nets sur les Algues. Il se peut donc qu'une bonne nutrition soit un élément de résistance contre l'action diastasique. En particulier, dans les expériences de J. Ledoux, démontrant que les cellules cancéreuses sont plus

sensibles que les autres à la ribonucléase, ce facteur pourrait être ajouté à ceux qu'on a déjà envisagés.

(*) Séance du 10 février 1958.

(*Laboratoire de Botanique de la Sorbonne.*)

CYTOPHYSIOLOGIE. — *Influence de la lumière sur la formation des cristalloïdes intranucléaires dans les racines de* Galtonia candicans. Note (*) de Mme **Pierrette Arnaud-Lamardelle**, présentée par M. Robert Courrier.

Après avoir signalé dans une précédente Note ([1]) les caractéristiques morphologiques et l'évolution normale des cristalloïdes protéiques intranucléaires présents dans les divers organes de *Galtonia candicans*, nous exposons ici quelques résultats concernant l'influence de l'éclairement sur la genèse de ces formations dans les racines de cette plante.

Rappelons tout d'abord le schéma type de répartition des cristalloïdes dans une racine développée dans des conditions normales d'éclairement, le schéma donné ([1]) variant peu avec l'âge : les cristalloïdes, absents de la coiffe et de la zone des initiales proprement dite, se rencontrent dans le dermatogène de la zone méristématique, et atteignent leur maximum de fréquence dans l'ensemble des tissus de la zone subméristématique. On les trouve également, très développés, dans les noyaux des cellules libériennes, souvent libérés dans la cavité des vaisseaux.

Dans les très jeunes racines de *Galtonia* prélevées dans le tissu charnu de la base des écailles du bulbe, les noyaux sont bourrés de cristalloïdes groupés en épais faisceaux d'aiguilles très fines, plus ou moins dissociés et coupant parfois le noyau de part en part. Tant par leur fréquence que par leur taille, les cristalloïdes intranucléaires atteignent un développement de beaucoup plus important dans ces racines à activité mitotique nulle que dans des racines en voie de croissance. Ils ne sont plus ici localisés seulement dans le dermatogène et le périblème de la zone méristématique, mais ils se retrouvent indifféremment à tous les niveaux et dans les noyaux de tous les tissus du méristème.

Nous avons placé des bulbes sur des récipients remplis d'eau, à une température d'environ 20°, et nous avons suivi dans le temps l'évolution de ces cristaux dans des racines dont le développement s'effectuait, d'une part, à la lumière dans des conditions normales d'éclairement (récipients placés devant une fenêtre, les racines étant ainsi soumises aux alternances de lumière du jour et de la nuit), d'autre part, à l'obscurité (bulbes et racines maintenus dans des récipients entourés de papier noir). Le repérage des zones de localisation des cristalloïdes a été effectué sur des coupes axiales après coloration à l'hématoxyline ferrique.

Nous avons suivi l'évolution des cristalloïdes dans les deux lots en fonction du temps.

1° 48 h *après le début du développement* (racines de 0,05 à 1 cm de longueur), les résultats sont en tous points semblables dans les deux séries d'expériences. La fréquence et la taille des cristalloïdes ont considérablement diminué de façon parallèle. Ces formations ne s'observent plus dans la zone des initiales, mais sont localisées seulement dans le dermatogène de la zone méristématique et plus rarement dans le périblème de cette même zone, de même que dans le périblème et le plérome de la zone subméristématique. Il y a donc eu une disparition progressive des cristalloïdes au moment de la reprise d'activité caryocinétique.

2° 8 *jours après le début du développement* (racines de 5 à 7 cm de longueur), nous observons une nette différence entre les deux lots. Dans les noyaux des racines développées à la lumière, les cristalloïdes présentent une fréquence et une répartition concordant avec le schéma type exposé ci-dessus (localisation dans les zones de faible activité cinétique).

Dans les noyaux des racines développées à l'obscurité, les cristalloïdes, généralement de plus petite taille, se forment presque exclusivement dans le dermatogène des zones méristématique et subméristématique.

Dans les racines plus âgées (15 jours et 1 mois), la même différence reste marquée entre les deux lots. Nous pouvons toutefois signaler, dans les racines maintenues à l'obscurité, la présence de chapelets de macrocristalloïdes extranucléaires caractéristiques des vaisseaux du liber, alors que ces formations sont absentes dans les noyaux des cellules voisines. Nous pensons que, dans ce cas, la différenciation cellulaire s'est produite très précocement et que les cristalloïdes libérés hors des noyaux ont continué ensuite une évolution normale.

D'autre part, en replaçant pendant *une semaine à la lumière*, des bulbes dont le développement avait débuté pendant 8 *jours à l'obscurité*, nous observons la réapparition des cristalloïdes dans les zones où leur présence n'était qu'accidentelle pendant le séjour à l'obscurité (périblème de la zone méristématique, plérome de la zone subméristématique).

Inversement, dans des racines de bulbes développés d'abord *à la lumière pendant* 8 *jours*, puis replacés 8 *jours à l'obscurité*, les cristalloïdes sont localisés seulement dans le dermatogène des zones méristématique et subméristématique.

Il est donc indéniable que la formation des cristalloïdes est liée aux conditions d'éclairement de la plante, puisqu'il est possible de modifier expérimentalement la fréquence des cristalloïdes dans les noyaux des racines de *Galtonia*. Une telle influence de la lumière a été signalée par Leitgeb [2] chez *Pinguicula*. Cet auteur avait observé la fonte des cristalloïdes dans les bourgeons de cette plante maintenue à l'obscurité. D'autre

part, en consultant la liste de Tischler ([3]) relative aux espèces végétales à cristalloïdes intranucléaires, on note une localisation presque exclusive dans les organes aériens.

Comment expliquer, dans le cas du *Galtonia*, les modifications observées dans la genèse des cristalloïdes ? Des observations de Lyttleton ([4]) sur des feuilles de Graminées étiolées et éclairées, montrent qu'il existe une relation entre la photosynthèse et la formation d'une certaine fraction des protéines cytoplasmiques. On pourrait penser que, chez *Galtonia*, la lumière influerait secondairement sur la genèse des cristalloïdes intranucléaires : l'absence d'éclairement inhibant la synthèse de certaines protéines nucléaires, l'utilisation de la substance cristalloïdienne compenserait cette déficience.

Les cristalloïdes intranucléaires se comporteraient donc dans ce cas comme des formations de réserve. Cependant, ces variations des cristalloïdes et ce rôle, peut-être occasionnel, n'expliquent pas la biogenèse de ces formations.

Nous nous proposons une étude systématique de l'action de divers inhibiteurs des synthèses protéiques.

(*) Séance du 10 février 1958.

([1]) P. GAVAUDAN, H. POUSSEL et P. ARNAUD-LAMARDELLE, *Trav. Lab. Biol. vég. Poitiers*, Art. IX, juillet 1957, p. 1-5.

([2]) LEITGEB, *Mitteil. Bot. Inst. Graz*, 1, 1886, p. 115-122.

([3]) TISCHLER, *Allgemeine Pflanzenkaryologie*, 1, 1934, p. 163-172.

([4]) LYTTLETON, *Nature*, 177, 1956, p. 283-284.

(*Laboratoire de la Chaire de Biologie végétale de la Sorbonne*).

PHYSIOLOGIE. — *Effets de l'irradiation de la trypsine par les rayons X.*

Note de M. **BERNARD MAGNAN DE BORNIER**, présentée par M. Léon Binet.

La trypsine en solution aqueuse diluée est inactivée par les rayons X, l'effet indirect étant responsable de l'inactivation. De plus, il n'y a pas de relation exponentielle entre la dose reçue et le pourcentage d'inactivation ; ce qui suggère l'hypothèse que la trypsine inactivée présente, pour les radicaux libres, une plus grande affinité que la trypsine non irradiée.

Comme l'a montré Mc Donald en 1954 ([1]), l'irradiation de la trypsine en solution provoque une diminution d'activité de cette enzyme. Nous apportons ci-dessous quelques précisions sur ce phénomène.

Les irradiations ont été réalisées sur des solutions aqueuses de trypsine « Armour » disposées dans un récipient tel que l'épaisseur de la couche liquide soit égale à 0,7-0,8 cm. L'appareil générateur de rayons X (Intrix C. G. R.)

fonctionne sous 95 kV et débite 5 mA. La région centrale de la solution irradiée reçoit 1 250 r/mn.

L'activité des préparations de trypsine est mesurée par la quantité de sérum albumine (concentration initiale : $c = 2{,}7$ mg/ml) détruite en un temps donné à la température de 37° C et en milieu tamponné à pH = 8,0. Les dosages de la sérum albumine non hydrolysées sont réalisés par turbidimétrie ($\lambda = 450$ mμ) après floculation par l'acide trichloracétique à 2,5 %. (Cette méthode présente le grand avantage de donner directement la quantité de sérum albumine non hydrolysée.)

1. *Action des doses variables de rayons X sur des solutions de trypsine de concentrations constantes.* — Différents échantillons d'une même solution de trypsine de concentration égale à 10^{-5} g/ml reçoivent des doses de rayons X allant de 0 à 30 000 r. Leurs activités respectives sont mesurées comme il vient d'être indiqué. Les courbes du graphique 1 représentent les quantités de sérum albumine détruites en fonction du temps dans les différents cas. Il est facile d'en déduire la diminution d'activité par rapport à une solution enzymatique non irradiée; les résultats sont les suivants :

Dose.	Activité résiduelle (% de l'activité initiale).
0	100
$1{,}25 \cdot 10^3$ r	87,5
2,50 »	79
5 »	66,5
10 »	50
20 »	37
25 »	31
30 »	26,5

La courbe du graphique 2, qui rend compte de ces résultats présente la même allure générale que les courbes établies par Dale [2] pour la carboxypetidase et la D-amino-acide oxydase : « la vitesse d'inactivation décroît lorsque la dose de rayons X augmente ». Plus précisément, la courbe que nous obtenons est une branche d'hyperbole, et l'on peut écrire :

$$Z = \frac{K}{d + K'}.$$

Z, activité résiduelle;

d, dose de rayons X ($\cdot 10^{-3}$);

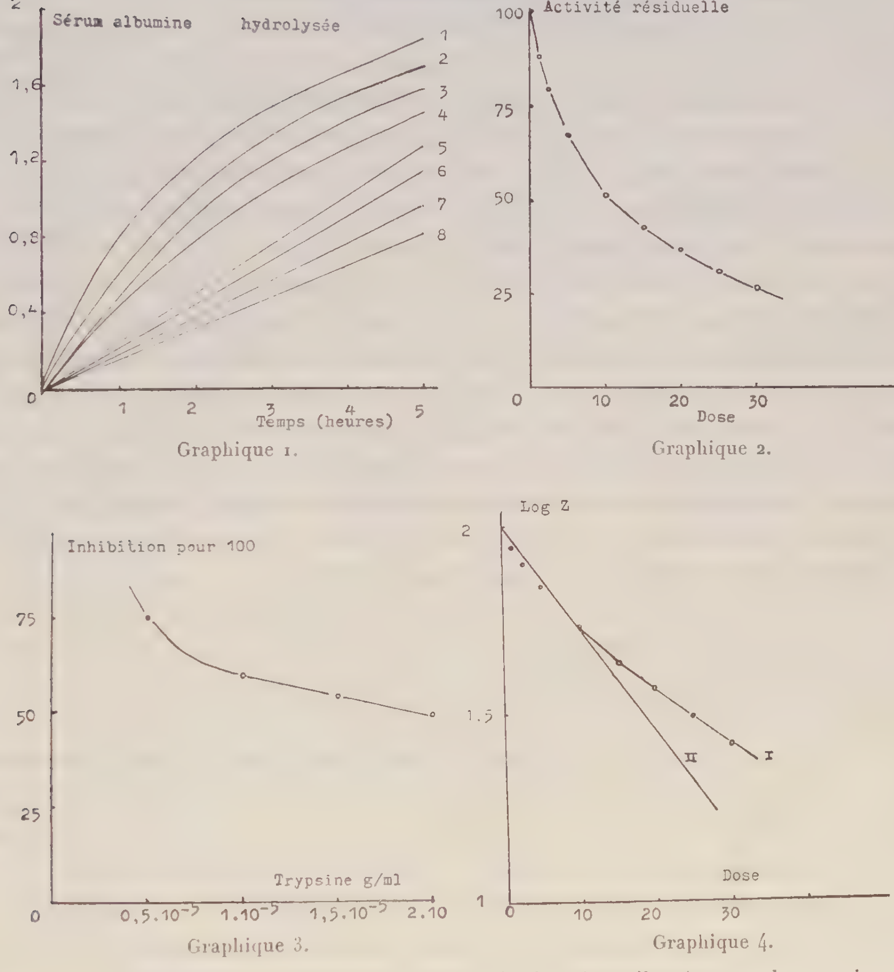
K, K′, constantes dépendant de la concentration de la solution.

Dans le cas étudié ici, K = 1 000 et K′ = 10. La signification de cette représentation est précisée plus loin.

2. *Action de doses constantes de rayons X sur des solutions de trypsine de concentrations variables.* — De même que précédemment, nous avons déterminé l'activité résiduelle des solutions de trypsine ayant reçu, chacune,

une même dose de rayons X : $d = 15.10^3$ r. Les résultats, illustrés par le graphique 3, sont les suivants :

Concentration (g/ml).	Activité résiduelle (% de l'activité initiale).
$0,5.10^{-5}$	25
1 »	40
1,5 »	46
2 »	51



Graphique I. — Hydrolyse en fonction du temps de la sérumalbumine par la trypsine irradiée (1, $d = 0$ r; 2, $d = 1,25.10^3$ r; 3, $d = 2,5.10^3$ r; 4, $d = 5.10^3$ r; 5, $d = 10.10^3$ r; 6, $d = 20.10^3$ r; 7, $d = 25.10^3$ r; 8, $d = 30.10^3$ r).

Graphique II. — Diminution de l'activité d'une solution de trypsine (10^{-5} g/ml) irradiée en fonction de la dose (unité = 1 000 r).

Graphique III. — Inhibition en fonction de la concentration de solutions de trypsine ayant reçu des doses de 15 000 r.

Graphique IV. — Variations en fonction de la dose de LogZ (Z, activité résiduelle). La concentration de la trypsine est $c = 10^{-5}$ g/ml.

L'activité enzymatique décroît donc d'autant plus rapidement que la concentration de la solution de trypsine est plus faible. Ainsi que l'ont établi Dale, Gray et Meredith ([3]), ceci montre que l'inactivation de la trypsine résulte de l'effet indirect de l'irradiation, c'est-à-dire de l'action des radicaux libres H^- et OH^- qui prennent naissance par irradiation de l'eau.

Conclusion. — En dehors du fait que l'inactivation de la trypsine en solution aqueuse diluée résulte de l'effet indirect de l'irradiation, les résultats précédents suggèrent la remarque suivante.

Il est généralement admis que l'enzyme inactivée, susceptible au même titre que l'enzyme non irradiée de réagir avec les radicaux libres, est à l'origine d'un *effet de protection* qui augmente parallèlement à la dose reçue; de telle sorte que la relation existant entre la dose et l'effet observé est de type exponentiel. Or, pour la trypsine, nous venons de voir qu'une telle relation n'existe pas [$Z = f(d)$ est une branche d'hyperbole].

Cependant, il apparaît que, pour des doses comprises entre 0 et 15.10^3 r environ, la relation entre la dose et l'effet observé est approximativement exponentielle; dans ces limites, en effet, log Z varie de façon pratiquement linéaire en fonction de la dose (*fig.* 4). Par contre, pour des doses plus importantes, la courbe expérimentale (I) se situe nettement au-dessus de la droite (II), c'est-à-dire que l'activité résiduelle Z est plus importante que ce que laisse prévoir la relation exponentielle. Ne doit-on pas penser, par suite, que la trypsine inactivée par irradiation présente une plus grande affinité pour les radicaux libres que la trypsine non irradiée, de telle sorte que l'effet de protection se trouve augmenté ?

(1) M. R. Mac Donald, *Brit. J. Radiol.*, 27, 1954, p. 63.
(2) W. M. Dale, *Biochem. J.*, 34, 1940, p. 1367; 36, 1942, p. 80.
(3) W. M. Dale, L. H. Gray et W. J. Meredith, *Phil. Trans.*, 242A, 1949, p. 33.

(*Laboratoire de Physique biologique et Centre Régional Anticancéreux, Faculté de Médecine de Montpellier.*)

PHYSIOLOGIE. — *Cœur-poumon à membrane pulmonaire artificielle.*
Note de M. **J.-André Thomas**, présentée par M. de Gaudart d'Allaines.

Les recherches qui ont abouti à la mise au point du cœur-poumon à membrane pulmonaire artificielle sont poursuivies depuis 1937. Les principes actuellement appliqués ont été découverts en 1956, leur réalisation matérielle date de février 1957. Nous n'avons pas fait de publication préliminaire jusqu'à présent, ayant voulu attendre, sans assurer notre priorité, que notre appareil ait fait ses preuves en permettant d'opérer

avec succès et sécurité plusieurs cas de malformations intracardiaques graves de l'Homme, enfant ou adulte. Notre opinion est restée la même pendant les années où la circulation extracorporelle paraissait chimérique, puis lorsque des méthodes diverses semblaient tour à tour devenir prévalentes en chirurgie à cœur ouvert : la circulation extracorporelle opératoire doit se rapprocher dans toute la mesure du possible des normes physiologiques de l'hémodynamique, de l'hématose et de la thermogenèse. L'étude physiologique fera l'objet d'un Mémoire; les résultats chirurgicaux obtenus sous la direction de M. de Gaudart d'Allaines, en collaboration avec J. Vaysse et l'équipe de l'hôpital Broussais seront rapportés d'autre part.

1. *Pompe.* — Nous avons conservé le principe de la circulation pulsatile que nous avons adopté, à titre expérimental, en 1938. Notre pompe, pourvue de deux manchons alternativement comprimés présente à première vue des analogies avec celles de Cowan, de Salisbury, de Melrose, de Crafoord et Senning, etc., mais elle est différente. Nous soulignerons, en particulier, que nous ne craignons pas d'utiliser des valves vraies qui, suffisamment étudiées, sont très peu traumatisantes; les valves sont multicuspides, à course limitée dans la région centrale, sans retour diastolique. Cette pompe a une loi de débit très progressive, sans pointe de surpression instantanée (*fig.* 1); selon le réglage, la systole est longue et la diastole courte, le débit dépasse aisément 5 l/mn. La pompe seule, avec un débimètre électronique indiquant le débit pulsatile instantané et le débit intégré par minute, instrument mis au point à notre demande par les services de M. Maurice Roy, à l'O.N.E.R.A., ne provoque qu'une hémolyse traumatique insignifiante; par exemple, le taux d'hémoglobine libérée par le sang de Cheval, au débit de 3 l/mn pendant 1 h, est de 6 mg %. Le circuit artificiel (*fig.* 4) ne comporte qu'une seule pompe artérielle; le sang des veines caves s'écoule par siphonage dans un réservoir veineux à niveau constant; après avoir été hématosé à la surface de l'oxygénateur et réchauffé, le sang s'accumule sans turbulence dans un réservoir artériel à niveau réglable, d'où il est lancé par la pompe, après avoir été filtré, dans le système artériel de l'opéré. Le même type de pompe est utilisé pour la récupération du sang de cardiotomie qui, prélevé dans le cœur ouvert par aspiration réglable, est renvoyé dans un réservoir de stockage et de là, éventuellement, dans le circuit général (*fig.* 6).

2. *Oxygénateur.* — Le problème de l'oxygénation artificielle du sang, au débit de l'aorte humaine a toujours paru beaucoup plus difficile à résoudre que celui de la circulation. Le dilemme de l'oxygénation, pour l'établissement d'une circulation extracorporelle totale, à débit et à température physiologiques, chez l'adulte, se ramenait principalement, semble-t-il, à ceci : d'une part, deux vieux principes ayant donné lieu à de multiples

adaptations, soit le barbotage (1882), non physiologique, auquel nous avions eu recours faute de mieux avec Beaudouin (brassage-barbotage sous tube, suivi de démoussage pneumatique, 1950), puis repris par Clowes, Dewall, Dodrill, Gollan et d'autres, soit l'étalement du sang sur une grande surface en présence d'oxygène (1885) (grilles de Gibbon, disques tournants de Crafoord et son équipe : Björk, Norberg, Senning, de Dennis, de Melrose, de Cross et collaborateurs, etc., certains de ces appareils comportant 150 disques); d'autre part, la diffusion de l'oxygène gazeux dans le sang, par exemple à travers un tube plastique (Kolff), ce qui ne s'apparente que de fort loin au processus pulmonaire et ne permet de traiter qu'une quantité trop faible de sang.

Nous avons trouvé expérimentalement que l'oxygénation du sang à gros débit à travers une membrane, solution considérée comme techniquement la plus complexe est en réalité, dans l'état actuel, non seulement la plus efficace, mais aussi la plus simple et sans doute la plus physiologique, *si l'oxygène passe à l'état dissous.* Prenons une membrane faite simplement d'un support textile fin, enduit d'un film de silicone : cette membrane est plus ou moins grossièrement microporeuse, l'oxygène gazeux qui la traverse sous pression fait mousser le sang qui la recouvre en couche mince; mais si l'oxygène est dissous dans l'eau (*fig.* 2), la membrane qui ne laisse passer ni le sang ni l'eau cède l'oxygène au sang et l'hématose s'opère immédiatement à sa surface (*fig.* 5), à la saturation physiologique, le sang restant à la pression atmosphérique et le gaz carbonique s'éliminant librement. Nous avons alors rejeté les principes de l'oxygénation du sang par barbotage, par étalement et par diffusion de l'oxygène à l'état gazeux. Pratiquement, un aérosol d'oxygène et de tampon salin est injecté sous pression (il s'agit de pression d'oxygène, la mesure du débit n'ayant ici pas d'utilité) dans une enceinte cylindrique tournante, limitée par la membrane artificielle; un dispositif permet l'éjection automatique du liquide après condensation, ainsi que du gaz en excès (*fig.* 3); tout le système est en matière plastique et toutes les conditions sont réglables en cours de marche. La surface fonctionnelle de la membrane est développée par la vitesse de rotation qu'on lui imprime; cette rotation entretient sous la membrane une couche fluente provenant de la condensation de l'aérosol. Par exemple, si la surface fonctionnelle d'hématose est de 60 m^2/mn, nous pouvons, avec de l'oxygène pur, en circuit opératoire, avec ouverture du cœur humain pendant une demi-heure ou plus, porter à la saturation physiologique 4 à 4,5 l de sang veineux par minute (saturation à l'oxymètre 100 %; à l'appareil de Van Slyke, 97,5 à 99 %). Bien entendu, si nous rendons expérimentalement le film plastique imperméable à l'oxygène, l'étalement du sang sur la membrane tournante ne suffit plus à assurer l'hématose. Pour les forts débits pro-

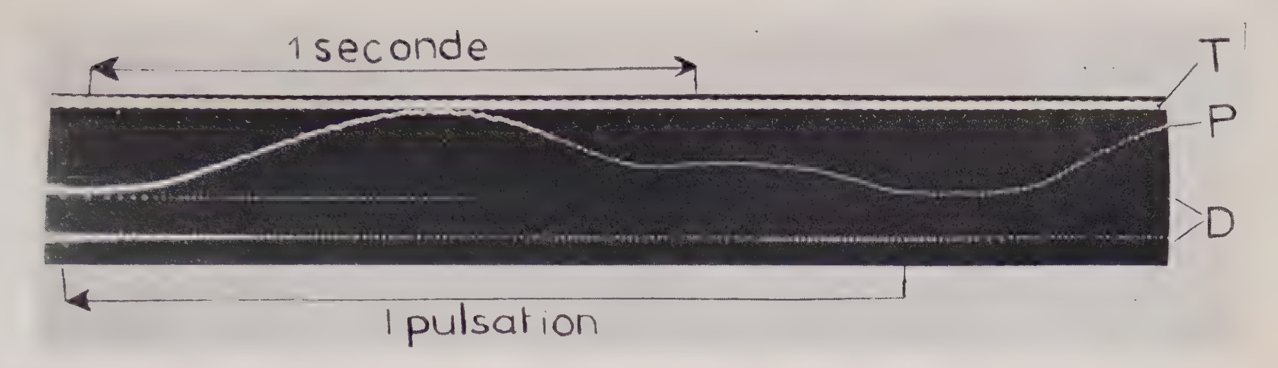


Fig. 1.

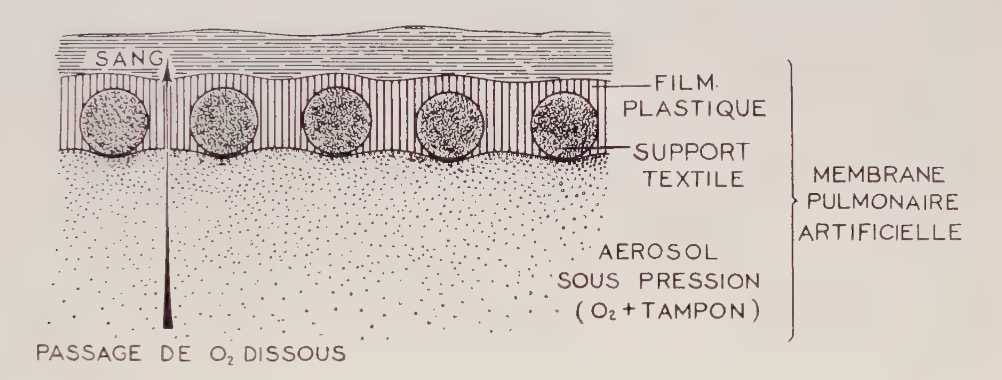


Fig. 2.

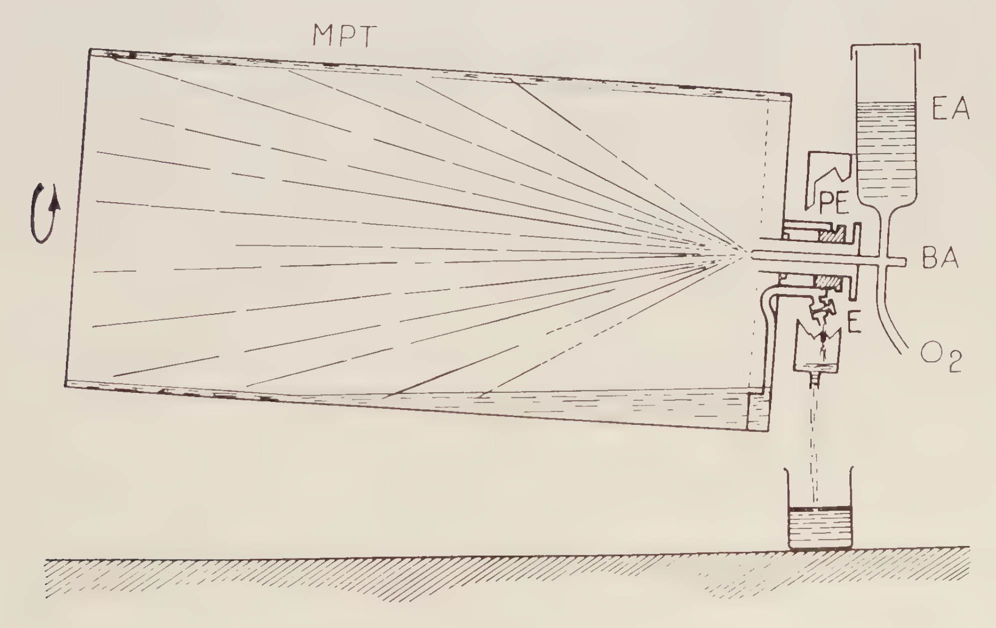


Fig. 3.

Fig. 4.

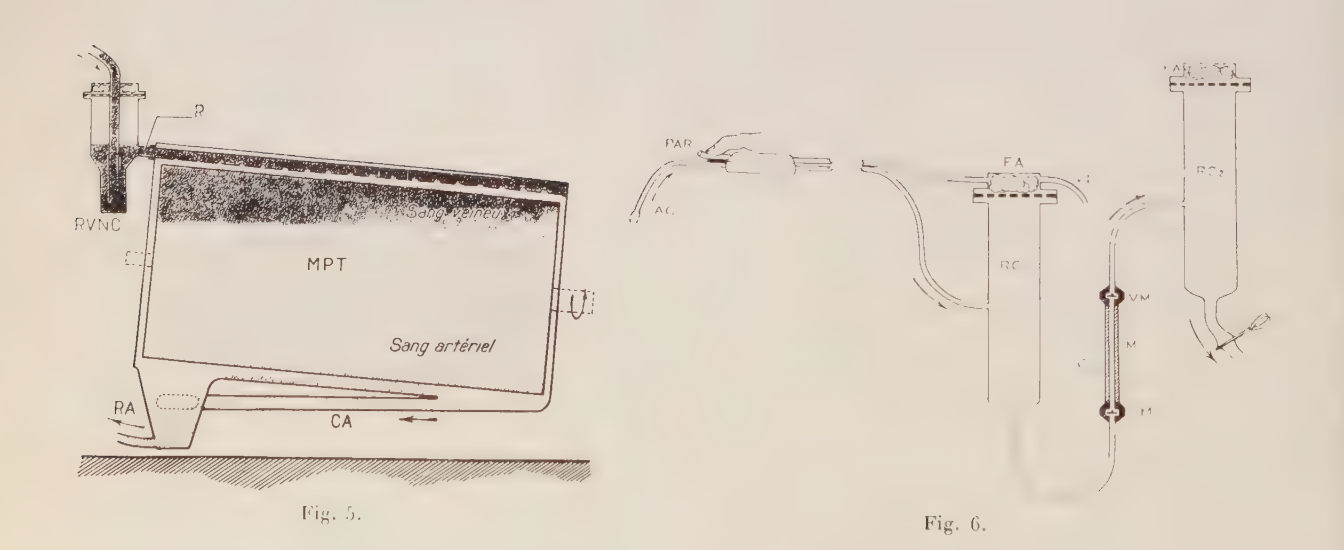


Fig. 5.

Fig. 6.

longés, nous ajoutons en outre un peu de silicone antimousse à l'enduit de la membrane.

Nous indiquerons quelques caractéristiques : l'enduction de la membrane se fait avec un instrument automatique en 1 mn 30 s, cette membrane est très résistante à la pression d'oxygène; tout le circuit plastique est stérilisé par l'ozone en 1 h environ et reste stérile; la quantité de sang utilisée dans le circuit, pour les gros débits, est de 3 l; les globules sanguins et les plaquettes ne sont pratiquement pas altérés, l'hémolyse traumatique opératoire humaine peut être faible (exemple : après 34 mn de circulation en court-circuit dans l'appareil et 20 mn de circulation extracorporelle totale, l'hémoglobine libérée passe de 8 à 31 mg %); le pH sanguin est stable.

Cet appareil évite toute complication mécanique, il est transportable, silencieux, de manœuvre simple; il a fourni ses preuves d'efficacité et de sécurité en chirurgie cardiaque chez l'Homme.

Explication des figures.

Fig. 1 : T, 1/50e de seconde; P, pression; D, impulsion du débimètre. — Fig. 2, 3, 4 et 5 : V, veine; DEV, débimètre électronique veineux; RVNC, réservoir veineux à niveau constant; FA, filtre à air; PU, purge; RS, réservoir de secours; R, rampe d'écoulement; MPT, membrane pulmonaire tournante; PE, presse-étoupe; EA, éprouvette pour aérosol; BA, buse pour aérosol; O_2, oxygène; E, échappement; TIR, tube infrarouge; CA, canal artériel; RA, réservoir artériel; CC, chemise chauffante; RT, régulateur de température; M, manchon; VM, valve multicuspide; PA, prélèvement artériel; DEA, débimètre électronique artériel; FS, filtre à sang; DAV, dérivation artério-veineuse; A, artère. — Fig. 6 : AC, aspirateur cardiaque; PAR, prise d'air réglable; RC_1, réservoir collecteur du sang de cardiotomie; VI, vide; CC, cœur pour sang de cardiotomie; RC_2, réservoir de stockage.

(*Laboratoire de Biologie cellulaire, Sorbonne et Institut Pasteur.*)

Remarques au sujet de la Note de M. J. André Thomas, par M. de Gaudart d'Allaines.

Après une période de recherches expérimentales poursuivies de si longues années avec courage et méthode, et notamment dans mon Service depuis 1951, M. André Thomas a mis au point un cœur-poumon artificiel de manœuvre simple qui permet de réparer avec sécurité des lésions intracardiaques chez l'Homme adulte, au débit basal. Le principe d'hématose artificielle qu'il a découvert et l'appareil qu'il a construit sont nouveaux. Parmi les cœur-poumons utilisés en France, le sien est le seul de conception et de réalisation entièrement françaises. La compétition entre plusieurs nations pour la mise au point du cœur-poumon artificiel est sévère et

d'importance : de très gros crédits ont été utilisés; les résultats des recherches de M. André Thomas placent la France parmi les premières de ces nations. Il n'a pas reçu de crédit spécial pour ses travaux sur ce sujet, préparant tout lui-même et assumant personnellement la charge des circulations extracorporelles à chaque opération.

Depuis quelques mois plusieurs opérations humaines, chez des adultes et des enfants ont été exécutées à l'Hôpital Broussais, dans mon Service, qui confirment entièrement les résultats expérimentaux.

J'estime que le cœur-poumon artificiel de M. André Thomas s'est montré bien supérieur aux appareils étrangers couramment utilisés.

Cet appareil, de conception nouvelle, entièrement française, constitue un progrès très important dans le secteur le plus difficile de la chirurgie du cœur.

PHYSIOLOGIE COMPARÉE. — *Influence de l'agitation motrice sur la teneur du plasma en 17-hydroxycorticostéroïdes d'un Téléostéen : la Carpe* (Cyprinus carpio *L.*) Note de Mme **Jeanine Leloup-Hatey**, présentée par M. Maurice Fontaine.

L'agitation motrice provoquée détermine, chez la Carpe, une stimulation de l'interrénal antérieur. La teneur du plasma en 17-hydroxycorticostéroïdes, déjà nettement augmentée après le transfert du Poisson d'un bac à un autre, est 10 fois supérieure à la normale après une épreuve de nage continue.

Si l'action stimulante d'une agression, telle qu'un exercice musculaire intense et prolongé, sur le cortex surrénal des Mammifères est bien connue, il n'en est pas de même chez les Téléostéens. Cette action ne peut pas être négligée dans le cadre de l'étude que nous poursuivons sur le rôle de l'interrénal antérieur (homologue du cortex surrénal) chez ces Poissons, car l'activité motrice peut être naturellement considérable chez quelques espèces.

Les hormones sécrétées par l'interrénal antérieur des Téléostéens sont, selon toute vraisemblance, au moins *pro parte*, des stéroïdes identiques à ceux sécrétés par le cortex surrénal des Mammifères ([1]), ([2]), ([3]). En conséquence, nous avons pu aborder cette étude en recherchant les variations du taux plasmatique des 17-hydroxycorticostéroïdes chez la Carpe (*Cyprinus carpio* L.) ([4]) après diverses manipulations et après des phases d'agitation de durées différentes.

50 Carpes ♂ et ♀, de 300 à 1000 g, en général sexuellement évoluées, sont utilisées en hiver. La température de l'eau varie de 10 à 15°,5. Le sang prélevé au cœur est recueilli sur héparine et le plasma rapidement séparé. Les 17-hydroxycorticostéroïdes, ou plus exactement les 17-21-dihydroxy-20

cétostéroïdes, sont dosés sur les plasmas réunis de deux Poissons selon la méthode de Nelson et Samuels ([2]). Nos animaux sont répartis en six groupes expérimentaux : *Groupe I*, 22 Carpes sont saignées sans avoir subi aucun traitement; *Groupe II*, 4 Carpes sont transférées à la main d'un bac à un autre situé à quelques mètres. Elles ne s'agitent pas pendant la manipulation et sont saignées une demi-heure plus tard; *Groupe III*, 4 Carpes sont prises à l'épuisette et transportées dans celle-ci jusqu'à un bac semblable situé à une cinquantaine de mètres du premier; elles sont sacrifiées une demi-heure plus tard: *Groupe IV* (8 Carpes), *Groupe V* (6 Carpes), *Groupe VI* (6 Carpes), ces animaux sont sacrifiés respectivement après une demi-heure, 1 h ou 2 h de nage forcée déterminée par l'agitation d'un bâton.

Les résultats obtenus sont réunis en un tableau. Les remarques qu'ils nous suggèrent portent sur deux points principaux.

17 *hydroxycorticostéroïdémie de la Carpe.*
(exprimée en microgrammes de 17-hydroxycorticostérone pour 100 ml de plasma).

	Groupe I.		Groupe II.	Groupe III.
	4,1 (♂ et ♀) (*)	2,1 (2 ♀) (*)	6,3 (2 ♂) (*)	7,5 (2 ♂) (*)
	2,4 (2 ♂)	0,1 (♂ et ♀)	3,8 (2 ♀)	10,4 (2 ♂)
	3,5 (2 ♂)	1,1 (♂ et ♀)		
	5,8 (2 ♂)	1,5 (♂ et ♀)		
	1,4 (2 ♂ et ♀)	0,3 (2 ♀)		
	0 (2 ♂)			
Moy. :	1,83 ± 0,47 (**)		5,05 ± 1,25	8,95 ± 3,31
P (***)	–		P ≥ 0,2	0,05 > P > 0,02

	Groupe IV.	Groupe V.	Groupe VI.
	25,9 (2 ♂) (*)	41,3 (2 ♀) (*)	35,3 (2 ♂) (*)
	32,8 (2 ♂)	10,5 (2 ♂)	17,3 (♂ et ♀)
	32,0 (2 ♂)	32,5 (2 ♂)	18,0 (2 ♀)
	19,4 (2 ♂)		
Moy. :	27,5 ± 3,31	28,1 ± 9,15	23,5 ± 5,88
P (***)	P < 0,01	P = 0,01	P < 0,01

(*) Entre parenthèses, le sexe des animaux utilisés pour ce dosage.
(**) Erreur standard de la moyenne.
(***) La valeur de P est calculée par rapport à la moyenne des teneurs trouvées chez les Carpes témoins.

1. La 17-hydroxycorticostéroïdémie déterminée chez les Carpes témoins (1,83 μg ± 0,47) est comparable chez les ♂ et chez les ♀, mais beaucoup plus faible que celle trouvée par Bondy, Upton et Pickford ([3]) (43,8 μg chez les ♀ et 24,4 chez les ♂). Il est possible de proposer diverses explications de ces divergences. Des *facteurs biologiques* peuvent intervenir :

maturation génitale différente dans les deux séries de recherches, agitation possible avant leur sacrifice des Poissons utilisés par les auteurs américains, ou action de la stabulation d'une durée inconnue subie par les Carpes que nous avons mises en expérience. De plus, les *techniques* de dosage employées sont différentes et nous poursuivons actuellement une étude comparative de ces deux méthodes. Les premiers résultats obtenus nous conduisent à penser que la séparation chromatographique dans un seul système de solvants est peut-être insuffisante pour éliminer toutes les substances qui interfèrent avec l'hydrocortisone dans la réaction finale. Enfin, la *composition des sécrétions interrénales* semble différente dans les deux séries expérimentales. Alors que Bondy, Upton et Pickford ([3]) ne trouvent pas de corticostérone chez *Cyprinus carpio* de la rivière Connecticut, nous en trouvons des quantités appréciables chez des Poissons soumis à une nage d'une demi-heure.

2. Comme chez les Mammifères, l'activité motrice augmente nettement l'intensité du fonctionnement de l'interrénal antérieur des Téléostéens si nous en jugeons par les variations de la 17-hydroxycorticostéroïdémie que nous rapportons; de plus, ces variations sont d'autant plus nettes que le choc subi par l'animal est plus intense. La manipulation des Carpes réalisée à la main et suivie d'un transfert dans un bac situé à quelques mètres (Groupe II) détermine une demi-heure plus tard une augmentation de la 17-hydroxycorticostéroïdémie, mais celle-ci n'est pas significative. Par contre, la manipulation des Poissons à l'épuisette suivie d'un transfert d'une cinquantaine de mètres (Groupe III) détermine, après le même temps, un accroissement significatif du taux plasmatique des 17-hydroxycorticostéroïdes. Enfin, une nage continue d'une demi-heure (Groupe IV), d'une heure (Groupe V) ou de deux heures (Groupe VI) provoque, dans les trois cas, une augmentation très significative du taux hormonal du sang. La réaction de la 17-hydroxycorticostéroïdémie de la Carpe à l'effort musculaire est comparable à celle trouvée chez l'Homme, mais, chez les Poissons, son intensité est beaucoup plus grande. Ainsi chez l'Homme ([6]), le taux des 17-hydroxycorticostéroïdes du plasma passe de 6 à 15 μg pour 100 ml après une course d'aviron de 45 mn. Cette différence peut s'expliquer, soit par l'*entraînement* des champions examinés qui diminue vraisemblablement l'amplitude de la réponse glandulaire, soit par des *processus de régulation* plus efficaces dans l'organisme le plus évolué. Cependant d'autres facteurs peuvent intervenir, en particulier les *phénomènes émotifs* ([7]) : leur influence est éliminée dans les études précitées faites sur l'Homme ([6]), mais elles ne sont pas négligeables dans nos expériences sur la Carpe.

Quels sont les facteurs responsables de cette hypercorticostéroïdémie observée après l'agitation motrice ? Décharge glandulaire accrue ou blocage

du métabolisme ? Après 2 h de nage, les Carpes sont fatiguées, mais elles ne sont jamais agonisantes; de telle sorte que nous ne pensons pas pouvoir expliquer cette hypercorticostéroïdémie par des processus comparables à ceux mis en évidence par Sandberg et collaborateurs (8) chez les sujets humains agonisants, c'est-à-dire par un blocage de la dégradation hépatique des corticoïdes. Comme Ulrich et Long (9) ont remarqué que, chez le Rat, l'exercice musculaire intense ne modifie pas la vitesse d'utilisation des corticostéroïdes, nous sommes conduite à conclure que, même si les vitesses d'utilisation, de dégradation et d'excrétion sont modifiées par l'exercice musculaire chez la Carpe, l'augmentation considérable que nous signalons doit être interprétée comme étant essentiellement la conséquence d'un accroissement de la quantité d'hormones sécrétées par l'interrénal antérieur de ce Poisson sous l'influence de la nage forcée.

(1) M. Fontaine et J. Hatey, *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 319.
(2) J. Hatey, *Arch. Internat. Physiol.*, 62, 1954, p. 313.
(3) P. K. Bondy, G. V. Upton et G. E. Pickford, *Nature*, **179**, 1957, p. 1354.
(4) La répartition morphologique des îlots glandulaires dans le rein céphalique volumineux (E. Giacomini, *Rend. R. Accad. Bologna*, 15, 1910-1911, p. 109) ne permet pas d'utiliser les critères biochimiques d'activité applicables à la glande elle-même.
(5) D. H. Nelson et L. T. Samuels, *J. Clin. Endocrinol. Metab.*, **12**, 1952, p. 519.
(6) J. Crabbe, A. Riondel et E. Mach, *Acta Endocrinol.*, 22, 1956, p. 119.
(7) J. W. Mason, *J. Clin. Endocrinol. Metab.*, **16**, 1956, p. 914 (Abstract).
(8) A. A. Sandberg, K. Eik-Nes, C. J. Migeon et L. T. Samuels, *J. Clin. Endocrinol. Metab.*,16, 1956, p. 1001.
(9) F. Ulrich et C. H. N. Long, *Endocrinology*, 59, 1956, p. 170.

(*Laboratoire de Physiologie du Muséum, Paris.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Action* in vitro *de la graisse brune interscapulaire de Rat sur la* 4^{14}C *progestérone*. Note de M. **Louis Zizine**, présentée par M. Robert Courrier.

L'incubation de 4^{14}C progestérone et de tranches de graisse brune interscapulaire de Rat aboutit à la formation d'un stéroïde radioactif qui se montre nettement plus polaire que la progestérone. Le chauffage préalable de ce même tissu s'oppose à cette transformation.

Dans une Note antérieure (1), nous avons rapporté qu'un extrait de graisse brune interscapulaire de Rat était capable d'augmenter de façon significative le glycogène hépatique de la Souris surrénalectomisée. De plus, des recherches biochimiques pratiquées à partir de ces mêmes extraits ont mis en évidence la présence de substances dont les caractères réactionnels et le comportement chromatographique étaient comparables à

ceux des stéroïdes isolés de la corticosurrénale. Ce double faisceau d'arguments permet d'envisager l'existence de corticostéroïdes au sein de la graisse brune interscapulaire du Rat. Par ailleurs, Ratsimamanga et ses collaborateurs [2] ont mis en évidence des corticostéroïdes au niveau de la graisse périrénale dont la structure est semblable à celle de la graisse brune interscapulaire. L'origine exacte de ces stéroïdes retrouvés en quantité non négligeable au sein de tissus extrasurrénaliens, demeure cependant obscure. S'agit-il d'une accumulation de corticostéroïdes préformés, ou bien ces substances peuvent-elles prendre naissance au niveau même de la graisse brune ? La solution de ce problème peut se trouver facilitée par le recours à des techniques d'incubation semblables à celles qu'on utilise pour l'étude de la stéroïdogénèse de diverses glandes endocrines. On sait que la progestérone, mise en présence de tranches d'organes tels que le testicule, la corticosurrénale, le placenta, peut être transformée, *in vitro*, en stéroïdes plus polaires comme la testostérone et les corticostéroïdes. Aussi, avons-nous entrepris l'expérimentation suivante pour étudier la biosynthèse des stéroïdes retrouvés au niveau de la graisse brune.

Sur de jeunes rats mâles impubères, de souche Wistar, des fragments de graisse brune interscapulaire ont été prélevés sous anesthésie à l'éther, coupés en tranches minces, et mis en présence de progestérone radioactive — 4 C^{14} progestérone — dans des fioles de Warburg contenant du liquide de Krebs-Ringer et différents coenzymes (Adénosine triphosphate, Diphosphopyridine nucléotide, Nicotinamide). Sur un autre groupe de rats mâles, de même souche et d'âge identique, des fragments de graisse brune furent prélevés et coupés en tranches minces. Ces tranches, plongées dans du liquide de Krebs-Ringer, furent portées à l'ébullition pendant 1 mn, puis mises en présence de progestérone radioactive dans des fioles de Warburg contenant du liquide de Krebs-Ringer et les mêmes coenzymes que ceux antérieurement cités. Les deux séries de fioles furent soumises à une agitation continue pendant 2 h, à une température de 37°, sous une atmosphère gazeuse de 95 % de O_2 et 5 % de CO_2.

A la fin de l'incubation le contenu de chacune des fioles fut traité de la manière suivante : extraction par du chlorure de méthylène, partition entre hexane et alcool éthylique, extraction chloroformique, évaporation dans le vide sous un courant d'azote. L'extrait final fut ensuite soumis à une chromatographie sur papier dans le système hexane-benzène/propylène-glycol, et comparé à des étalons de préférence — corticostérone, désoxycorticostérone, progestérone —. A la fin de l'analyse chromatographique, la radioactivité de chacun des chromatogrammes correspondant aux différents extraits fut déterminée à l'aide d'un compteur sans fenêtre. Par ailleurs, les étalons de référence soumis à la chromatographie, en même temps que l'extrait final de chacune des fioles furent aisément localisés

par l'absorption en lumière ultraviolette (ultraviolet Scanner) ou par la coloration au bleu de tétrazolium. Sur les figures suivantes, nous avons représenté schématiquement la distribution de la radioactivité le long du chromatogramme ainsi que la position respective des différents étalons de référence.

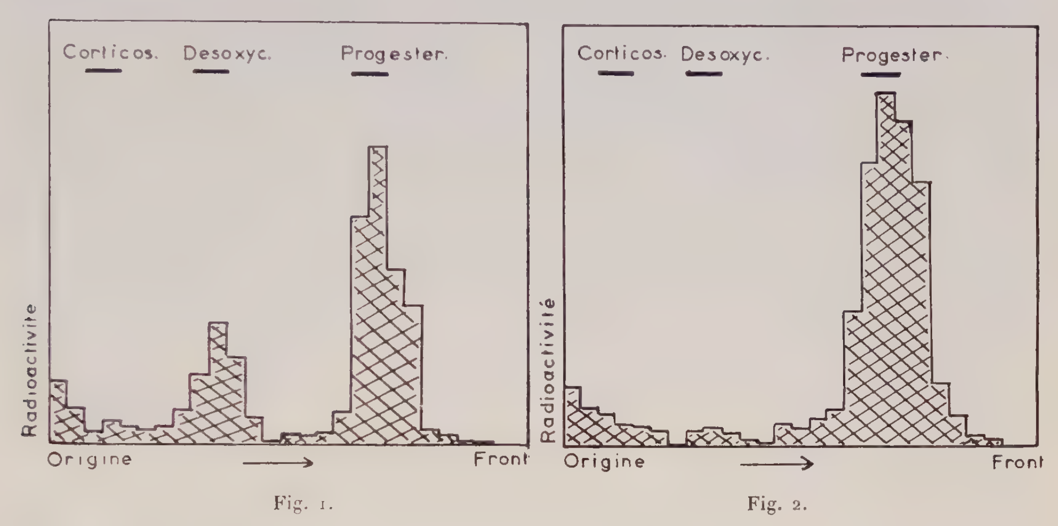


Fig. 1. — Incubation de $4C^{14}$ progestérone et de tranches, *non chauffées*, de graisse brune interscapulaire de Rat. Distribution de la radioactivité le long du chromatogramme.

Fig. 2. — Incubation de $4C^{14}$ progestérone et de tranches, *chauffées*, de graisse brune interscapulaire de Rat. Distribution de la radioactivité le long du chromatogramme.

Il est aisé de constater que la distribution chromatographique de la radioactivité est différente selon la nature de l'extrait. L'extrait obtenu à partir du liquide d'incubation de $4\,^{14}C$ progestérone et de tranches non chauffées de graisse brune est le seul à comporter trois pics de radioactivité : l'un à l'origine [3], l'autre dans le voisinage du R_f [4] de la désoxycorticostérone, le troisième dans le voisinage du R_f de la progestérone. Dans l'autre extrait, par contre, on n'observe que deux pics de radioactivité, l'un à l'origine, l'autre dans le voisinage du R_f de la progestérone. La portion du chromatogramme dont le pic de radioactivité correspondait au R_f de la désoxycorticostérone fut ensuite éluée et soumise à une nouvelle chromatographie dans le même système de solvant. Le pic de radioactivité fut retrouvé dans la même région que précédemment. Afin d'identifier plus avant la nature de ce composé radioactif, nous avons procédé à sa transformation en ester acétique. On sait, en effet, que l'acétylation des stéroïdes permet d'obtenir une différenciation chromatographique beaucoup plus accentuée que celle qui est obtenue avec les stéroïdes non estérifiés. Après avoir élué le pic de radioactivité dont le R_f est voisin de celui de la désoxycorticostérone nous avons effectué son acétylation selon une

technique classique (anhydride acétique et pyridine). Cet ester acétique fut ensuite soumis à une chromatographie sur papier dans le système hexane-benzène/propylène-glycol en même temps qu'un acétate de désoxycorticostérone et qu'un acétate de corticostérone. Nous avons pu constater ainsi l'existence d'un pic de radioactivité dont le R_f se distinguait de celui de la désoxycorticostérone et était situé près du front du chromatogramme. Ce résultat semble donc montrer que le stéroïde radioactif obtenu à partir de la $4\,^{14}C$ progestérone différait de la désoxycorticostérone.

Bien que nous ne puissions préciser encore la nature exacte de ce composé marqué au ^{14}C, nous voudrions, en terminant, mettre en relief la possibilité pour la graisse brune interscapulaire du Rat de convertir, en partie, la progestérone — précurseur commun à tous les corticostéroïdes — en un stéroïde nettement plus polaire. La nature enzymatique de cette transformation paraît probable, car le chauffage préalable de la graisse brune empêche la réaction de se développer. Il pourrait s'agir d'une oxydation ou d'une hydroxylation au niveau du noyau ou de la chaîne latérale de la progestérone. Aussi est-il légitime de concevoir que les corticostéroïdes sont capables, dans certaines conditions, de prendre naissance au sein d'un tissu extrasurrénalien.

(1) L. Zizine, *Comptes rendus*, 247, 1956, p. 681.

(2) M. Nigeon-Dureuil, M. Rabinowicz et R. Ratsimamanga, *C. R. Soc. Biol.*, 149, 1955, p. 1203.

(3) La radioactivité qui se trouve à l'origine du chromotogramme ne présente aucun caractère de spécifité et s'observe avec les stéroïdes marqués au C^{14}.

(4) *Rf* : Rapport du déplacement de la substance étudiée au déplacement de la phase mobile.

(*Laboratoire d'Endocrinologie, Collège de France.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Action féminisante de la gonade droite de l'embryon de Poulet femelle en culture* in vitro. Note de M. **Jean-Pierre Weniger**, présentée par M. Robert Courrier.

La gonade droite femelle de l'embryon de Poulet, malgré la structure testiculaire qu'elle manifeste *in vitro*, sécrète une hormone femelle capable d'induire l'intersexualité des testicules gauches qui lui sont associés immédiatement ou après une période de culture prolongée jusqu'à 17 jours.

De nombreuses expériences effectuées *in vivo* et *in vitro* ont démontré l'action féminisante du composant médullaire des gonades femelles de l'embryon d'Oiseau.

Des fragments de gonades droites femelles (1), de même que des fragments de médullaire ovarienne (2), greffés dans la cavité coelomique d'embryons

de Poulet, provoquent l'intersexualité de la gonade gauche mâle de l'hôte.

Le rudiment droit femelle qui subsiste à la suite d'une castration unilatérale provoque la régression céphalo-caudale du canal de Müller droit de la femelle chez le Poulet ([3]), et détermine la différenciation femelle de la syrinx et du tubercule génital chez le Canard ([4]).

La gonade droite femelle de l'embryon de Canard, explantée *in vitro* en association avec un testicule gauche du même âge, est capable d'inverser sa différenciation sexuelle ([5]).

La gonade droite femelle de l'embryon de Poulet exerce-t-elle son action féminisante *in vitro* comme elle la manifeste dans l'embryon entier ? On sait que le composant médullaire des gonades femelles de l'embryon de Poulet acquiert *in vitro* une structure aberrante; les ovaires évoluent en ovotestis, les gonades droites femelles ne subissent pas l'atrophie, mais se différencient en organes du type testiculaire. Sous un épithélium aplati, les cordons médullaires présentent les structures caractéristiques de cordons testiculaires, à l'intérieur desquels on trouve des cellules germinales en grand nombre ([6]).

Une gonade d'origine femelle, ayant acquis une structure mâle caractéristique, continue-t-elle à sécréter une hormone féminisante ? Pour répondre à cette question, les expériences suivantes de parabioses *in vitro* ont été instituées : 7 gonades droites d'embryons de Poulet femelles, âgés de 7 à 10 jours d'incubation, ont été associées à des fragments de testicules gauches de 9 à 10 jours d'incubation. Après 5 jours de culture, les gonades droites femelles induisent chez le partenaire mâle les mêmes phénomènes d'intersexualité que les ovaires gauches ([7]). L'épithélium germinatif se maintient ou s'épaissit. Dans trois cas sur sept, il atteint une épaisseur nettement supérieure à celle qu'il avait au moment du prélèvement. Il prend l'allure d'un véritable cortex fertile. Ce résultat démontre nettement que la gonade droite femelle de Poulet, malgré sa structure testiculaire, sécrète une hormone femelle capable d'influencer la différenciation sexuelle de la gonade mâle associée.

Afin de parer à l'objection que la gonade droite ait pu agir avant d'avoir acquis sa structure testiculaire, c'est-à-dire au cours des premières heures d'explantation, nous avons cultivé, pendant 5 à 17 jours, 10 gonades droites femelles isolées, âgées de 9 à 16 jours d'incubation, avant de les associer à des gonades mâles. Dans ce cas, les testicules subissent une féminisation tout aussi intense que dans le cas précédent.

([1]) Ét. Wolff, *Arch. d'Anat. micr. et de Morph. exp.*, 36, 1947, p. 69-90.

([2]) B. Mintz et Ét. Wolff, *C. R. Soc. Biol.*, 146, 1952, p. 494.

([3]) Ét. Wolff et Ém. Wolff, *C. R. Soc. Biol.*, 143, 1949, p. 529, et *J. exp. Zool.*, 116, 1951, p. 59-97.

(4) Ét. Wolff et Ém. Wolff, *C. R. Soc. Biol.*, 145, 1951, p. 1218.
(5) Ét. Wolff et K. Haffen, *C. R. Soc. Biol.*, 146, 1952, p. 1772.
(6) Ét. Wolff et K. Haffen, *Ann. d'Endocr.*, 13, 1952, p. 724-731.
(7) J. P. Weniger, *C. R. Soc. Biol.*, séance du 15 février 1958 (sous presse).

(*Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Centre National de la Recherche Scientifique.*)

HÉMATOLOGIE. — *Utilisation des hématies marquées par le chrome radioactif pour l'étude de l'érythropoïèse et de la granulopoïèse.* Note de Mme **Anne Combrisson-Le Bolloc'h**, transmise par M. Frédéric Joliot.

La mesure de la durée de vie des hématies autotransfusées après marquage par le ^{51}Cr, associée à la mesure du volume globulaire total, permet le calcul de la libération érythrocytaire. Connaissant l'indice de libération érythrocytaire et le rapport myélo-érythroblastique de la moelle, on peut calculer la variation de la population granuloformatrice par rapport à la normale.

1. Mesure de la durée de vie des hématies. — Selon une méthode décrite par Gray et Sterling (1) nous avons marqué *in vitro* par le chrome radioactif ($^{51}CrO_4Na_2$) la population d'hématies d'un échantillon de sang. Les hématies marquées sont remises en circulation chez le donneur. Si l'on tient compte de la décroissance radioactive du ^{51}Cr et du taux d'élution *in vivo* du chrome fixé sur les hématies, la vitesse de disparition de la radioactivité circulante correspond à la disparition des hématies marquées. On établit la courbe de durée de vie des hématies en portant la radioactivité du sang (exprimée en pour-cent de la radioactivité totale injectée) en fonction du temps en jours. Après plus de 250 mesures chez des témoins ou des malades, nous considérons comme normale une vie moyenne comprise entre 100 et 140 jours.

2. Mesure de la libération érythrocytaire (2). — Soit $V(t)$, le volume total des hématies circulantes, $l(t)$, la libération érythrocytaire et $p(t)$, la perte érythrocytaire au temps t. Pendant le temps dt, on a

$$l(t)=\frac{dV(t)}{dt}+p(t). \qquad (1)$$

On mesure $V(t)$ par deux méthodes : soit par le bleu Evans, soit par les hématies marquées; on peut aussi calculer $V(t)$ en fonction des variations de l'hématocrite veineux.

On mesure $p(t)$ à partir de la durée de vie des hématies autotransfusées. Nous pouvons donc déterminer la libération érythrocytaire $l(t)$. Un tracé graphique permet d'obtenir toutes les valeurs de $l(t)$ à partir de l'équation (1).

L'étude pratiquée chez 250 sujets nous a montré que dans la plupart des cas, $p(t)$ et $l(t)$ varient selon des lois mathématiques simples pendant la durée de l'examen et qu'on peut calculer facilement $l(t)$ à partir de solutions

particulières de l'équation (1). D'une façon générale, on peut observer pour $p(t)$ une loi de variation de la forme αV_0 (perte constante, la courbe de durée de vie des hématies est une droite, les hématies sont détruites par vieillissement) $+ \beta V(t)$ (perte proportionnelle au volume V, la durée de vie des hématies s'exprime par une exponentielle, les hématies sont détruites au hasard) $+ \gamma V_0 t$ (perte linéaire). On peut rechercher pour l'inconnu $l(t)$ une loi de variation de la forme λV_0 (libération constante) $+ \mu[V_0 - V(t)]$ (libération qui compense une perte ou un accroissement de volume) $+ \nu V_0 t$ (libération linéaire).

Nous posons $\lambda + \mu - \alpha = a$, $\mu + \beta = b$, $\nu - \gamma = c$. L'équation (1) devient

$$\frac{dV}{dt} + bV - cV_0 t = aV_0 \tag{2}$$

dont la solution est

$$\frac{V}{V_0} = \left(\frac{a}{b} - \frac{c}{b_2}\right) + \frac{c}{b}t + \left(\frac{c}{b_2} + 1 - \frac{a}{b}\right)e^{-bt}. \tag{3}$$

Le tracé expérimental de V/V_0 permet de calculer a, b, c, donc λ, μ, ν qui définissent la loi de variation de $l(t)$.

Cas particuliers : Si $b = c = 0$,

$$\frac{V}{V_0} = 1 + at;$$

C'est le cas d'un certain nombre d'anémies. Et si $a = 0$, $V/V_0 = 1$, c'est le cas du sujet normal.

Si $c = 0$, $b \neq 0$,

$$\frac{V}{V_0} = \frac{a}{b} + \left(1 - \frac{a}{b}\right)e^{-bt}.$$

Ce cas est celui de beaucoup d'anémies hémolytiques.

Si $b = 0$, $c \neq 0$,

$$\frac{V}{V_0} = 1 + at + \frac{ct^2}{2}.$$

Ce cas se rencontre au cours de l'évolution spontanée d'une anémie, ou à la suite de certains traitements.

Expression pratique des résultats. — La libération érythrocytaire $l(t)$ est exprimée en centimètres cubes d'hématies par jour. Chez le sujet normal, elle est $l_n = V_n/100$, où V_n est le volume total normal des hématies circulantes, et 100 la durée de vie des hématies normales. Comme le volume globulaire total normal varie en fonction de l'âge, du sexe, du poids, de la taille et de la surface cutanée, $l(t)$ est exprimé sous forme de l'indice de libération érythrocytaire ILE $= l(t)/l_n$.

ILE est donc le rapport entre la libération érythrocytaire calculée par jour et la libération érythrocytaire théorique normale par jour. ILE normal est

égal à 1; mais ILE peut être inférieur à 1 ou atteindre la valeur limite de 8 dans les cas anormaux.

3. Calcul de l'indice de granulopoïèse médullaire. — Nous admettons qu'à toute variation de la libération érythrocytaire correspond une variation proportionnelle de la richesse en érythroblastes médullaires : l'indice de libération est égal à l'indice d'érythropoïèse, $\mathrm{ILE} = e$. Nous connaissons dans la moelle normale le rapport myélo-érythrocytaire normal R entre les cellules granuloformatrices G (myélocytes et granulocytes) et les érythroblastes E : $R = G/E \sim 3$.

Nous mesurons chez un sujet donné : $\mathrm{ILE} = e$ et le rapport myélo-érythrocytaire $R' = G'/E'$. Nous posons $E' = eE$, d'où

$$\frac{G'}{G} = e\frac{R'}{3} = g = \text{indice de granulopoïèse.} \tag{4}$$

Comme on ne sait pas encore mesurer la durée de vie des granulocytes ni le volume granulocytaire total extramédullaire, on ne peut pas actuellement calculer un indice de libération granulocytaire comme nous calculons l'indice de libération érythrocytaire.

Nous proposons le calcul de l'indice g, comme un moyen indirect d'apprécier la variation par rapport à la normale de la population granuloformatrice de la moelle. Nous exposons ailleurs ([3]) nos premières constatations dans certaines maladies affectant les granulocytes.

([1]) S. J. Gray et K. Sterling, *J. Clin. Invest.*, 29, 1950, p. 1604.
([2]) A. Combrisson-Le Bolloc'h, E. Cadet et R. André, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2663.
([3]) A. Combrisson-Le Bolloc'h, *Le sang* (sous presse).

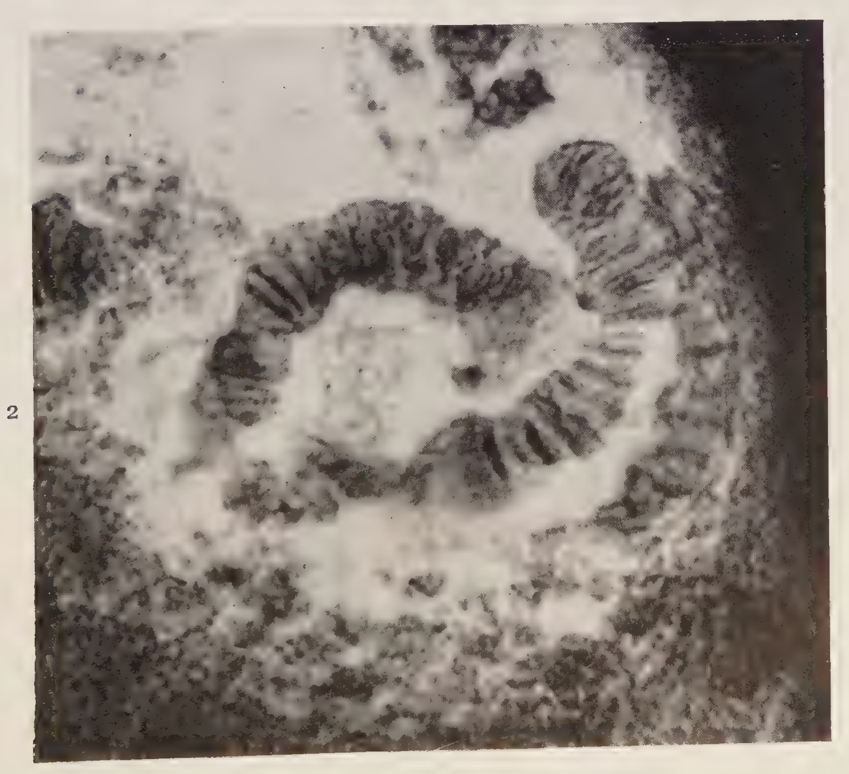
(*Centre Départemental de Transfusion, 53, boul. Diderot, Paris, 12e.*)

CYTOLOGIE. — *Localisation du complexe lipides-protéines à groupements sulfhydrilés au sein du chromosome.* Note de M. **Simon Idelman**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Dans une publication récente ([1]), nous avons mis en évidence au niveau du chromosome en division la présence de *lipides* et de protéines sulfhydrilées engagés dans un complexe lipoprotéique. Qu'il s'agisse des divisions méiotiques chez le Triton ou le Criquet, ou de la division mitotique de la Jacinthe, les colorations histochimiques utilisées teintaient le chromosome d'une manière homogène.

Pour préciser la localisation de ce complexe au sein du chromosome, nous avons repris cette étude sur deux matériaux dont la taille et les particularités se prêtaient particulièrement bien à cette recherche :

1



2

Les « chromosomes géants » de la glande salivaire du Chironome et les chromosomes méiotiques des microspores de *Tradescantia* (*Tradescantia réflexa*).

Nous rappelons brièvement les réactions histochimiques utilisées :

— pour la mise en évidence des lipides, le noir Soudan, sur coupes à la paraffine, après oxydation préalable au mélange oxydant de Gomori; les pièces sont fixées au Helly;

— pour la mise en évidence des protéines sulfhydrilées :

a. en premier lieu, la réaction de Chèvremont et Frédéric [2] précédée d'un passage des coupes à la pyridine et contrôlée par un témoin (les lames sont plongées dans le sublimé à saturation);

b. ensuite la réaction au néotétrazolium, variante de Gomori [3] également contrôlée par un témoin (acide monoiodacétique à 4 % pendant 2 à 3 h; le sublimé est insuffisant car il est réduit par le cyanure contenu dans la solution de néotétrazolium).

Dans ces conditions, nous avons pu dans tous les cas retrouver un parallélisme frappant entre la réaction des lipides et celle des groupements sulfhydrilés.

— Au niveau du chromosome métaphasique de la première division méiotique de *Tradescantia*, le chromonema dont on peut voir la spiralisation (spirale majeure) est fortement positif. La substance matricielle semble également positive, mais moins intensément. Nous n'avons jamais vu de structure identifiable à une gaine.

— Au niveau des chromosomes géants des glandes salivaires de Chironome :

les réactions sont positives au niveau des « bandes »; par contre, les espaces entre les bandes restent incolores. La réaction des lipides est plus nette après une post-oxydation au bichromate de potassium à 3 % pendant environ 2 h.

En conclusion, nous pouvons affirmer l'existence de lipoprotéines sulfhydrilées dans le chromonema. On les retrouverait également dans la matrice, ce qui confirmerait les résultats expérimentaux de Shigenaga [4], mais nous ne pouvons rejeter l'hypothèse d'une diffusion des colorants utilisés. Il ne semble pas exister de gaine lipoprotéique autour du chromosome en division. Enfin, la localisation des lipoprotéines au niveau des bandes des chromosomes géants et leur absence dans les zones achromatiques permet de supposer que ce complexe lipoprotéique est intimement lié à la présence d'acides nucléiques.

Ces résultats soulèvent de nombreux problèmes. Il reste à préciser :

1° La nature chimique exacte de ce lipide (phosphatide à liaisons non saturées?).

2° La nucléoprotéine à laquelle est lié ce lipide. Pour Ackerman [5],

les lipides du noyau seraient liés à une DNA-protéine. Dans le nucléole en fait, il s'agit d'une ribonucléoprotéine [Zagury ([6])], sans doute une ribonucléohistone. Il est certain qu'un complexe lipide-ARN-histone constituerait un excellent « véhicule » pour la synthèse des protéines cellulaires. Mais cela s'accorde mal avec la richesse en groupements-SH de cette protéine, ainsi qu'avec la localisation de cette nucléoprotéine sur les bandes euchromatiques (dépourvues d'ARN ?) des chromosomes géants.

L'association de lipides au matériel génique du noyau n'est certainement pas sans intérêt. Elle doit permettre d'éclairer certains problèmes de physiologie (synthèse protéique, division cellulaire) et même de pathologie cellulaires : c'est ainsi qu'un agent cancérigène liposoluble pourra être amené *au contact* même des nucléoprotéines du chromosome; on peut aussi comprendre, à *l'échelle intra-cellulaire*, le rôle attribué, par certains auteurs, à un trouble de la synthèse des phosphatides dans la genèse du cancer.

Explication des figures.

Fig. 1. — Fixation au liquide de Helly. Chromosomes de *Tradescantia reflexa* colorés par la réaction au néotétrazolium. On distingue dans la cellule du centre la spirale majeure du filament chromatique. Grandissement final : × 1620.

Fig. 2. — Fixation au liquide de Bouin. Les bandes des chromosomes géants de Chironome sont nettement visibles (réaction au néotétrazolium). Grandissement final : × 1950.

([1]) *Comptes rendus*, **244**, 1957, p. 1827

([2]) M. Chevremont et J. Frédéric, *Arch. Biol.*, **54**, 1943, p. 589-605.

([3]) G. Gomori, *Quart. J. micr. Sc.*, **97**, 1956, p. 1-9.

([4]) M. Shigenaga, *Mem. Coll. of Sc., Kyoto Imp. Univ.*, S. B., **8**, 1933, p. 217-231.

([5]) G. A. Ackerman, *Science*, **115**, 1952, p. 629.

([6]) D. Zagury, *Comptes rendus*, **244**, 1957, p. 1825.

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres Organisés, 105, boulevard Raspail, Paris.*)

ZOOLOGIE. — *Premiers cas de parthénogenèse chez les Plécoptères.*

Note (*) de M. Charles Degrange, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Mise en évidence de deux cas de parthénogenèse chez les Perlidæ *Dinocras cephalotes* (Curtis) et *Perla marginata* (Panzer). Les œufs prélevés dans des femelles vierges ont présenté des pourcentages d'éclosions variables suivant les individus et la date d'extraction.

A notre connaissance aucun cas de parthénogenèse n'a été signalé chez les Plécoptères.

En juin 1956 dans l'impossibilité d'obtenir la ponte d'une femelle vierge de *Perla* (*Dinocras*) *cephalotes* Curtis, nous avons extrait les œufs de ce sujet qui ont été placés en observation en eau stagnante. Un certain nombre d'éclosions (7 %) furent observées à la suite d'un développement embryonnaire de durée extrêmement variable (2 à 6 mois).

Au cours du printemps 1957, des essais semblables ont été entrepris avec des représentants du sous-ordre des Filipalpia : *Brachyptera trifasciata* (Pictet), *Protonemura præcox* (Morton) et du sous-ordre des Setipalpia : *Dinocras cephalotes* (Curtis) et *Perla marginata* (Panzer).

Tous les sujets utilisés provenaient de l'élevage de nymphes strictement isolées. Deux lots furent constitués pour chaque espèce : l'un de femelles vierges, l'autre de femelles fécondées après accouplement.

Alors que les femelles fécondées déposent leurs œufs très facilement en captivité, il nous fut impossible d'obtenir la ponte des femelles vierges bien que celles-ci fussent conservées en vie plus d'un mois pour les Filipalpia (*Protonemura præcox*) et jusqu'à 17 jours pour les Setipalpia (*Perla marginata*). Comme pour nos premiers essais, nous avons eu recours à l'extraction des œufs.

Toutes les pontes, fécondées ou non, furent élevées dans les mêmes conditions, en eau stagnante renouvelée à intervalles réguliers, à une température moyenne de 15°.

Ces essais donnèrent les résultats suivants :

Filipalpia : *Brachyptera trifasciata* et *Protonemura præcox*. — La durée de l'incubation des pontes fécondées fut de 17 à 24 jours et les pourcentages d'éclosions s'élevèrent à 99 %.

Les œufs des femelles vierges ne donnèrent lieu à aucun développement.

Setipalpia : *Dinocras cephalotes*. — Six pontes fécondées dont la durée du développement embryonnaire s'est étalée entre 42 et 148 jours ont donné des pourcentages d'éclosions compris entre 74 et 96 %.

Les œufs de cinq femelles vierges ont été mis en élevage, nous avons eu un résultat négatif et quatre résultats positifs où les œufs se développèrent dans une proportion de 1 à 16 % pour une durée d'incubation de 61 à 158 jours.

Perla marginata. — Une ponte fécondée et les œufs de deux femelles vierges furent élevés. La durée du développement embryonnaire fut la même dans les deux cas : 51 à 140 jours. Mais le pourcentage d'éclosions atteignait 94 % pour la ponte fécondée et n'était plus respectivement que de 0,25 à 1,95 % pour les œufs vierges.

Les remarques suivantes peuvent être faites sur le protocole des expériences et sur les résultats obtenus :

Les espèces utilisées vivent en eau courante où leurs œufs sont normalement déposés. Comme l'a montré A. Miller [1] pour *Pteronarcys proteus*

Newman, le fait de conserver les œufs en eau stagnante peut retentir sur la durée du développement embryonnaire en provoquant un début d'asphyxie de l'embryon.

Les œufs non fécondés, extraits du corps de la femelle, sont moins résistants à l'attaque des Saprolégniées particulièrement en milieu confiné et ce fait a certainement une répercussion sur les pourcentages obtenus.

L'extraction trop tardive des œufs peut aussi jouer un rôle, c'est ainsi que chez les Perlidæ tous les résultats négatifs ou très faibles (inférieurs à 2 %) proviennent d'œufs prélevés sur des femelles mortes.

Par contre, si l'on parvenait à obtenir la ponte de femelles vierges jusqu'ici réfractaires il ne serait pas impossible que les pourcentages d'éclosions soient considérablement augmentés comme le montre l'étude de faits semblables chez les Éphéméroptères.

Enfin nous avons noté au cours du développement parthénogénétique un certain nombre d'anomalies : inversion de l'embryon à l'intérieur de l'œuf, gémellité, atrophie de l'abdomen; mais la plupart des larves sont nées viables et l'élevage en a été entrepris.

(*) Séance du 10 février 1958.

(1) *J. Morph. Philadelphia*, 64, 1939, p. 555-609.

(*Laboratoire de Zoologie,*
Faculté des Sciences de Grenoble.)

ENTOMOLOGIE. — *Sur la possibilité d'une inhibition des ouvrières par la reine chez* Halictus marginatus (*Brullé*) (*Insecte Hyménoptère*). Note (*) de Mlle **Cécile Quénu**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Dans un nid de *Halictus marginatus*, la femelle fécondée ou reine est seule pondeuse (1). Il arrive toutefois que, dans les nids de dernière année, un petit nombre d'ouvrières subissent un certain développement de leurs ovaires, qui restent cependant beaucoup plus courts que ceux de leur mère, et soient capables de pondre des œufs mâles. Tous les œufs femelles, et vraisemblablement une partie des œufs mâles, sont pondus par la reine. Les autres œufs mâles proviennent de ces ouvrières. La production de mâles à la fois par la reine et par certaines ouvrières pourrait être la cause de la prédominance des mâles sur les femelles dans les nids de dernière année (2). Dans les sociétés à forte population qui ne produisent, à l'automne, que des femelles, c'est-à-dire dans les nids d'avant-dernière année, nous n'avons jamais observé, chez les ouvrières, le moindre développement des ovaires. Dans les sociétés de dernière année, ce développement est fréquent. On peut se demander alors si la reine n'empêche pas le développement des ovaires chez les ouvrières. Dans le cas d'un nid âgé, la reine,

pour une raison que nous ignorons, n'inhiberait plus également toutes les ouvrières. Quelques-unes d'entre elles deviendraient alors capables de pondre.

Il serait intéressant de savoir comment se comportent les ouvrières d'une société privée de reine. Nous avons déterré, le 13 juillet 1956, un nid âgé, fréquenté au printemps par de nombreuses femelles pourvoyeuses. Ce nid s'est trouvé, par hasard, être un nid orphelin. Les 77 femelles qui en composaient la population totale, au moment du déterrage, ont toutes été disséquées et se sont montrées être vierges. Parmi ces ouvrières :

— 12 présentaient un allongement considérable de leurs ovaires qui portaient des œufs mûrs en grande quantité; les ovaires de chacune de ces femelles étaient aussi développés que le sont, au moment de la ponte, ceux de la reine d'un nid âgé;

— 8 autres montraient des ovaires beaucoup moins longs que les précédentes mais contenant, cependant, un ou plusieurs œufs mûrs;

— 17 présentaient un développement ovarien très faible;

— la majorité des ouvrières du nid, soit 40, rentraient dans le cadre des ouvrières normales; leurs ovaires étaient dans un état tout à fait rudimentaire.

Ce nid orphelin était énorme. Il comptait 590 cellules à couvain. Parmi ces cellules :

221 contenaient des « pains d'abeille » (3) n'ayant pas encore reçu l'œuf;

156 des œufs;

40 des toutes petites larves (= œufs juste éclos);

39 des petites larves ayant entamé le pain d'abeille;

76 des larves de toutes tailles en train de dévorer le pain d'abeille;

36 des grosses larves, ayant consommé toute la nourriture mise à leur disposition;

7 des subprénymphes (mâles);

5 des prénymphes (mâles).

Il convient de remarquer tout d'abord l'énorme quantité d'œufs frais qui se trouvaient simultanément dans le nid (156) par rapport à la très faible proportion de toutes petites larves (40); ensuite l'énorme proportion de pains d'abeille n'ayant pas reçu d'œuf (221) à une période de l'année où la ponte devait normalement tirer à sa fin. En outre, la surface de plusieurs des pains d'abeille portait une empreinte punctiforme ou légèrement arquée correspondant à celle laissée par la toute jeune larve qui a entamé sa nourriture. Cette empreinte était visible, non seulement sur certains pains d'abeille n'ayant pas reçu d'œuf, mais aussi sur plusieurs autres pourvus d'un œuf, d'une toute petite ou d'une petite larve. Un même pain d'abeille portait parfois deux ou même trois de ces empreintes.

De plus, alors que l'œuf est pondu normalement sur la face supérieure

du pain d'abeille, légèrement aplatie et concave, il se trouvait que plusieurs pains d'abeille avaient été retournés de 90°, face convexe à la partie supérieure, face concave vers le sol; l'œuf était déposé sur la face convexe tandis que la face concave portait une empreinte.

Que peut-on conclure de tous ces désordres ? Il semble que la multiplicité des pondeuses ait amené une destruction du couvain. Chaque femelle détruit les œufs qu'elle n'a pas pondus elle-même et les remplace par ses propres œufs. Cela expliquerait l'énorme quantité d'œufs pondus et la faible proportion de toutes petites larves et de stades plus avancés qui ont pu échapper à la destruction par les différentes pondeuses. La présence d'empreintes doubles ou mêmes triples sur un même pain d'abeille serait un indice de la destruction successive d'œufs pondus par des femelles différentes. La position aberrante d'un œuf sur la face convexe d'un pain d'abeille portant une empreinte sur la face concave implique une destruction de l'œuf primitif, un retournement du pain d'abeille, une nouvelle ponte.

Les ouvrières sont donc capables, tout comme les reines, de subir un accroissement considérable et rapide de leurs ovaires et de devenir pondeuses. Cela nous donne à penser que les ouvrières seraient normalement inhibées par la reine. Cette inhibition serait totale pendant les premières années d'existence d'un nid; elle s'affaiblirait quand le nid atteint sa dernière année. L'absence de reine permettrait le développement ovarien complet de plusieurs ouvrières. En même temps, la multiplicité des pondeuses entraîne une destruction du couvain et donne à l'ensemble du nid un aspect anarchique.

(*) Séance du 10 février 1958.

(1) C. Quénu, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1512.

(2) C. Quénu, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1548.

(3) Le pain d'abeille est la masse de pollen imprégné de miel que les ouvrières mettent à la disposition des larves.

(Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés, Paris et Station biologique des Eyzies, Dordogne.)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Influence de l'ablation des pédoncules oculaires sur la glande androgène de* Carcinus mænas *L.* Note de Mlle **Noëlle Demeusy** et M. **André Veillet**, présentée par M. Louis Fage.

Les travaux de Mme Charniaux-Cotton sur le déterminisme hormonal des caractères sexuels chez le Crustacé amphipode *Orchestia gammarella* l'ont conduite récemment à la découverte d'une paire d'organes accolés à la partie subterminale des canaux déférents (1). Ces organes sont respon-

sables de la différenciation des caractères sexuels primaires et secondaires chez le mâle et sont appelés « glandes androgènes ». L'auteur a observé la présence de formations analogues chez le Décapode brachyoure *Carcinus mænas* L. [2].

Au cours de nos précédentes recherches, nous nous étions intéressés au rôle joué par les pédoncules oculaires sur la croissance des gonades du Crabe *Carcinus mænas* et sur le développement de ses caractères sexuels externes. Nous avions pu mettre en évidence une action inhibitrice des pédoncules sur le développement des gonades et des tractus génitaux chez le mâle [3].

Les expériences ont été reprises dans le but de rechercher si l'ablation des pédoncules exerce une influence sur le développement de la glande androgène.

Quelques individus sont opérés en mai 1957 et disséqués en juin. Un second lot de 78 animaux est opéré le 24 juillet à Roscoff. Leur longueur est comprise entre 7,5 et 11 mm. La plupart d'entre eux ont subi une mue post-opératoire et atteignent alors 14 mm environ. Des témoins sont élevés dans les mêmes conditions. Les animaux sont sacrifiés progressivement un à deux mois après la mise en élevage. A chaque dissection, un des organes génitaux est coloré au carmin, l'autre est fixé en vue de son étude histologique. Une autre série d'expériences a été réalisée à Sète du 1er août au 31 septembre 1957.

L'examen des témoins dont la longueur céphalothoracique s'échelonne de 5 à 25 mm permet de suivre la réalisation progressive des organes génitaux internes jusqu'à leur forme adulte définitive. D'abord simples tubes rectilignes, ils se différencient peu à peu en quatre régions reconnaissables à leurs caractères morphologiques et à leur structure : testicule, canal déférent qui comprend une partie glandulaire contournée en S, une région cylindrique et rectiligne non glandulaire et une région renflée proche du pénis. La glande androgène, réduite chez les petits individus à un ou 2 deux filaments pleins qui longent le tractus, commence à présenter des sinuosités marquées chez les Crabes de 11 mm. Le diamètre du filament croît progressivement de 8 à 25 μ tandis que la taille du Crabe passe de 10 à 14 mm, puis il reste sensiblement constant. La glande s'étend depuis la première anse distale de la région glandulaire jusqu'à l'extrémité de la partie cylindrique, un peu avant le renflement terminal. Elle s'élargit en une sorte de palette dans la région du canal glandulaire et peut donner naissance à un prolongement qui s'écarte de cette dernière région. Au moment où le diamètre du cordon a atteint 20 à 25 μ, la région glandulaire du canal déférent atteint son aspect définitif à sinuosités boursouflées; puis les testicules à peine visibles au début subissent une croissance brutale.

Chez les individus opérés, les tractus génitaux offrent dès les très petites

tailles (7,5 mm) l'aspect d'organes de Crabes adultes. Les canaux déférents présentent d'emblée les différentes parties caractéristiques précitées et les testicules normalement invisibles sont ici très développés. Seules les boursouflures des sinuosités de la région glandulaire sont absentes. En même temps, la glande androgène subit une hypertrophie considérable et acquiert, même chez les très jeunes individus, l'aspect d'une glande parvenue à son développement complet. On peut y distinguer des cordons sinueux à nombreuses circonvolutions. L'hypertrophie de la glande est plus importante que celle des canaux déférents. Les animaux opérés peuvent avoir un tractus génital aussi développé que les animaux témoins adultes tandis que le diamètre du cordon hypertrophié de leur glande androgène peut atteindre 60 μ, c'est-à-dire plus du double du diamètre chez les animaux adultes.

Sur coupes transversales, on observe des cellules à cytoplasme excessivement lacuneux. D'autre part, l'hypertrophie de la glande androgène est plus importante chez les très jeunes individus que chez les Crabes de 13 à 14 mm.

Conclusion. — Ces différentes observations semblent mettre en évidence l'existence d'un certain parallélisme entre la différenciation du tractus génital d'une part, et le développement du diamètre et de la longueur du cordon de la glande androgène d'autre part. L'observation de ce parallélisme peut constituer un argument en faveur de la thèse de Mme Charniaux-Cotton selon laquelle la glande androgène est responsable de la différenciation du tractus génital mâle [4], bien que la démonstration complète doive reposer sur des expériences d'ablations et d'implantations, expériences qui n'ont pas encore été faites chez *Carcinus mænas*. Dans cette hypothèse, l'hypertrophie de la glande androgène signifierait alors une hypersécrétion, ce que semblent montrer des préparations colorées à l'hématoxyline-phloxine de Gomori.

L'hypertrophie de la glande androgène, provoquée par ablation des pédoncules oculaires, est-elle à rapprocher de celle observée par H. Charniaux-Cotton chez les Crabes sacculinés [1], [5] ? Cet auteur a montré en effet que la glande était beaucoup plus volumineuse chez les Crabes sacculinés que chez les Crabes indemnes. L'hypothèse d'une hypertrophie non fonctionnelle a été suggérée : l'hormone sexuelle n'étant plus sécrétée en quantité suffisante, l'animal se féminiserait. Des recherches sont en cours afin de suivre la forme de l'abdomen chez des Crabes indemnes privés de pédoncules oculaires dès les petites tailles. Il serait également intéressant d'étudier l'état de la glande après ablation des pédoncules sur des Crabes sacculinés. Si l'hypertrophie opératoire s'ajoute à celle existant préalablement, il sera assez difficile d'admettre qu'elles sont toutes deux de même nature. L'arrêt de féminisation observé par G. Cornubert [6] chez

les *Pachygrapsus* mâles sacculinés privés de pédoncules oculaires serait alors en effet difficile à expliquer.

(1) *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 780.
(2) *Comptes rendus*, **243**, 1956, p. 1168.
(3) N. Demeusy, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 974.
(4) *L'Année biologique*, **32**, 1956, fasc. **9-10**, p. 371-399.
(5) *Bull. Soc. Zool. Fr.*, **82**, 1957, nos **2-3**, p. 193-194.
(6) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1082.

PHYSICO-CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Séparation des constituants du venin de* Naja naja *par électrophorèse*. Note (*) de MM. **Jacques Detrait** et **Paul Boquet**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Par électrophorèse sur gélose, quatre fractions ont été séparées du venin de *Naja naja* : celles-ci contiennent respectivement une substance choquante, une phosphatidase, une cholinestérase et une neurotoxine qui représente le principal facteur nocif du venin.

Dès 1946, A. Polson, F. J. Joubert et D. A. Haig (1) avaient isolé de plusieurs venins d'*Elapidæ*, par la technique de Tiselius, deux protéines communes à ces venins. L'une était atoxique, l'autre neurotoxique et hémolytique. Plus près de nous, E. Habermann et W. Neumann, W. Grassmann avec K. Hanning, J. M. Gonçalves et L. G. Viera, E. Grasset avec D. E. Schwatz, A. H. Barrio, L. Balozet, H. Michl, N. Muic et A. Meniga, puis S. Gitter avec S. Kochwa, A. de Vries et M. Leppkowitz soumettent à l'électrophorèse, suivant différentes méthodes, divers venins d'*Elapidæ*, de *Viperidæ* et de *Crotalidæ*. Ils en isolent plusieurs fractions toxiques et enzymatiques. Enfin, A. Bussard et R. Cote (2) confirment en 1954 les résultats d'expériences antérieures de Micheel en séparant du venin de *Naja naja*, par électrophorèse sur colonne d'amidon à pH 9, une neurotoxine de faible poids moléculaire.

Étudiant les enzymes des venins, E. A. Zeller (3), puis B. M. Braganca et J. H. Quastel (4) ont supposé que ces substances jouaient un rôle important dans le mécanisme de l'envenimation. Dans le dessein de vérifier cette hypothèse nous avons étudié sur des petits rongeurs les effets des injections de divers constituants toxiques et enzymatiques du venin de *Naja naja* séparés par électrophorèse.

A la surface de plaques de verre mesurant 50 cm de longueur et 18 cm de largeur, on répand assez de gélose pour former une lame de 0,45 cm d'épaisseur. Cette gélose est obtenue en dissolvant à chaud 15 g d'agar-agar pulvérulent dans 1000 ml d'une solution de phosphates tamponnée à pH 6,8. Dans la lame de gélose ainsi obtenue et à égale distance des deux bords un étroit canal est creusé longitudinalement. On y verse un mélange de volumes

égaux de gélose fraîchement préparée et d'une solution contenant 10 mg de venin de *Naja naja* par millilitre de solvant tamponné à pH 6,8.

Le venin est soumis à un courant électrique de 75 V sous une tension de 200 mA pendant 5 h à + 4°. Après ce délai, une bande de gélose est prélevée puis colorée par la solution de noir bleu naphtol B afin de déterminer la position des protéines séparées par électrophorèse, Le reste de la lame de gélose est découpé en minces rubans de 1 cm de large. Chaque ruban est introduit dans une fiole de Fourneau contenant 10 ml de solution saline physiologique, puis broyé par des billes. 48 h plus tard, la suspension ainsi obtenue est filtrée sur papier. On étudie alors les activités toxiques et enzymatiques de chaque fraction ainsi recueillie en utilisant les méthodes de mesure décrites dans des publications antérieures (5). La cholinestérase est décelée par la technique acidimétrique de Stedman (6) et la *l*-acide-amino oxydase, par la méthode manométrique de Warburg (3).

Quatre fractions se déplacent vers le pôle négatif. Elles sont réparties sur 6 cm de longueur.

La première fraction correspond à la zone de départ. Elle est nocive à la dose de 0,5 ml pour la souris de 20 g éprouvée par la voie veineuse. Peu après l'injection la respiration de ces rongeurs devient très rapide. Aucun des animaux d'épreuve ne présente de paralysie, mais la plupart meurent en 1 h environ. Il faut injecter, au Lapin, par la voie veineuse 2,5 ml de cette même fraction, par kilogramme d'animal, pour produire des symptômes comparables à ceux de l'anaphylaxie, mais en dépit de la quantité importante de produit injecté, le Lapin survit à cette épreuve (11).

La seconde fraction est extraite de la gélose à une distance d'environ 1,5 cm de la zone où le venin a été déposé. Elle contient une phosphatidase qui produit la lysocithine aux dépens de la lécithine. Elle est responsable de l'action anti-coagulante que possède le poison du Cobra à l'égard du plasma de cheval et elle rend le jaune d'œuf incoagulable par la chaleur en lui conférant des propriétés nocives identiques à celles que peuvent acquérir dans certaines conditions les mélanges de venin et de vitellus (7), (8).

La troisième fraction qui émigre à 3 cm de la zone de départ est douée d'activité cholinestérasique. Cette fraction et la précédente ne sont pas toxiques pour la Souris.

La quatrième fraction, enfin, occupe dans la gélose une région située à 6 cm de la zone de départ. Dépourvue d'activité enzymatique *in vitro* elle paralyse la Souris et le Lapin lorsqu'elle est injectée à ces animaux par la voie veineuse. Dans ces conditions, la dose minima mortelle de cette quatrième fraction contient trois fois moins d'azote que la dose minima mortelle du venin originel. 60 % de l'activité neurotoxique du venin de *Naja naja* peuvent être ainsi récupérés.

Analysée par la méthode de diffusion des antigènes et des anticorps dans un milieu gélifié (8), (10) la fraction neurotoxique se comporte comme un antigène pur.

Ni la L-acide-amino oxydase, ni l'hyaluronidase n'ont pu être décelées dans les fractions cathodiques ou anodiques extraites de la gélose.

Ces expériences nous autorisent à conclure que la neuro-toxine du venin de *Naja naja* est le principal facteur léthal de ce poison. La substance choquante extraite du même venin est très peu nocive. Quant aux enzymes séparées par électrophorèse, ils sont dépourvus de propriétés physio-pathologiques propres susceptibles de produire la mort des animaux d'épreuve.

(*) Séance du 10 février 1958.

(1) A. Polson, F. J. Joubert et D. A. Haig, *Biochem. J.*, 40, 1946, p. 265.

(2) A. Bussard et R. Cote, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 915.

(3) E. A. Zeller, *Advances in enzymology*, 8, 1948, p. 459.

(4) B. M. Braganca et J. H. Quastel, *Biochem. J.*, 53, 1953, p. 88.

(5) E. Cesari et P. Boquet, *Ann. Inst. Pasteur*, 55, 1935, p. 307; 56, 1936, p. 11.

(6) E. Stedman, E. Stedman et L. H. Easson, *Biochem. J.*, 26, 1932, p. 2056.

(7) C. Delezenne et S. Ledebt, *C. R. Soc. Biol.*, 71, 1911, p. 121.

(8) P. Boquet, H. E. Essex et M. Dworetzky, *Amer. J. Physiol.*, 161, 1950, p. 561.

(9) J. Oudin, *Ann. Inst. Pasteur*, 75, 1946, p. 30 et 109; 89, 1955, p. 531.

(10) O. Ouchterlony, *Acta Path. Microbiol. scand.*, 25, 1948, p. 186.

(11) L'eau de lavage d'un broyat de gélose témoin sans venin ne provoque aucun trouble lorsqu'elle est injectée à la Souris et au Lapin par la voie veineuse.

(*Institut Pasteur, Garches.*)

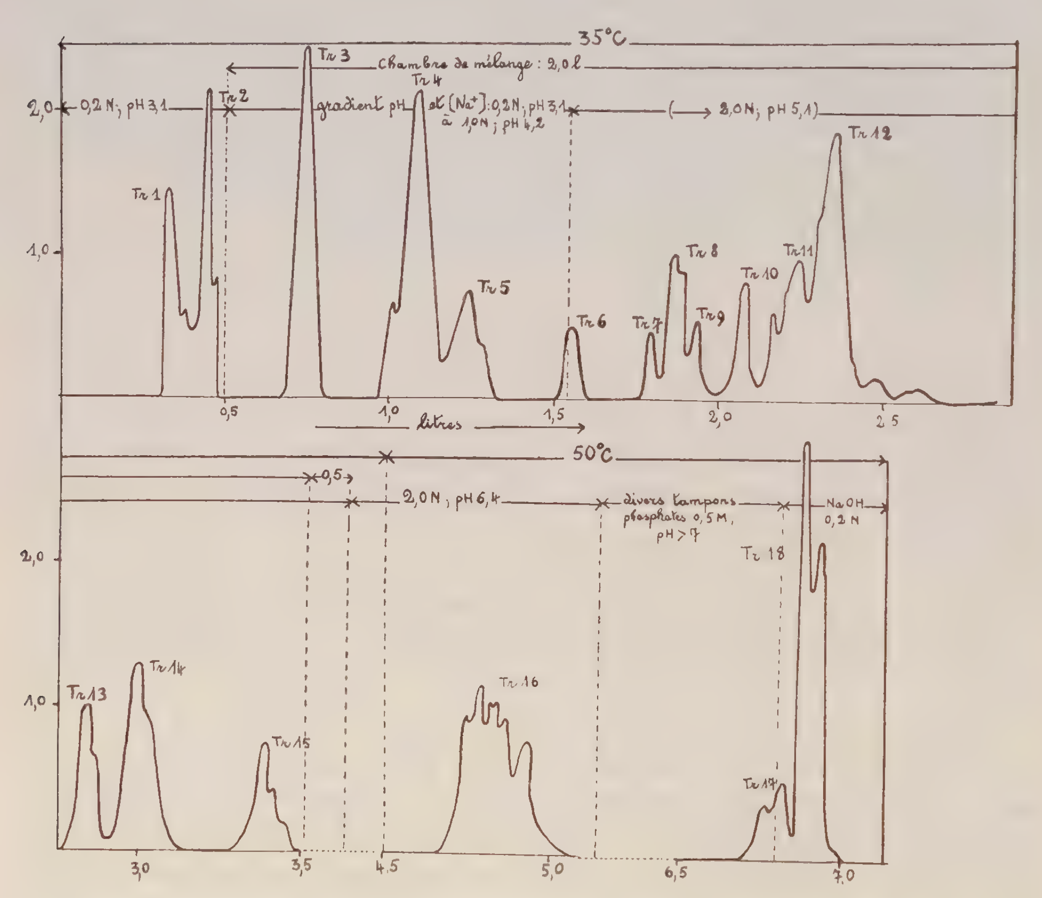
CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Hydrolyse trypsique du lysozyme de blanc d'œuf de poule réduit : isolement de peptides contenant du tryptophane et de la cystine.* Note de M. **Pierre Jollès** et Mme **Jacqueline Jollès**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

En vue de caractériser les enchaînements contenant à la fois des résidus de cystine et de tryptophane, le lysozyme de blanc d'œuf de poule a été réduit par l'acide thioglycolique, puis, après action de l'acide iodacétique, hydrolysé par la trypsine.

Bien que le lysozyme, dénaturé par la chaleur ou oxydé par l'acide performique, ait été soumis à l'action de trois enzymes différentes : trypsine (1), pepsine (2) et chymotrypsine (3), il n'a pas été possible de déterminer entièrement dans quel ordre les peptides isolés se succèdent au sein de la molécule primitive. De plus, sur les 130 acides aminés que comporte la protéine, 100 d'entre eux seulement se trouvent placés à l'intérieur des peptides actuellement isolés (2). Ce sont surtout les peptides contenant des résidus de cystine et de tryptophane qui n'ont pas encore tous pu être isolés. En effet, après hydrolyse enzymatique, les peptides obtenus sont purifiés par chromatographie sur « Dowex 50X2 » suivant la méthode de Hirs, Moore et Stein (4). Or les peptides contenant des résidus

de cystine restent adsorbés sur la résine. Après oxydation performique, les peptides contenant des résidus d'acide cystéique se chromatographient fort bien, mais le tryptophane est également oxydé et transformé partiellement en cynurénine. Les peptides contenant ce dérivé restent à leur tour fortement adsorbés.

La réduction du lysozyme par l'acide thioglycolique semble éviter tous ces inconvénients. Le lysozyme (1 mol) réagit avec l'acide thioglycolique (400 mol) dans l'urée 8 M, à pH 8,5 pendant 6 h à 20°. On ajoute de l'acide iodacétique (700 mol) qu'on laisse réagir 2 h, en maintenant le pH à 8,5 avec de la triméthylamine ([5]). Le lysozyme transformé est précipité et lavé avec de l'acétone et de l'éther.



Coloration ninhydrine exprimée en conc. mM d'équiv. leucine (après hydrolyse alcaline).

Il a été vérifié que la chaîne peptidique n'est pas rompue au cours de ce traitement et que les acides aminés n'ont pas subi de transformation à l'exception de la cystine. Chaque résidu de cystine donne naissance à deux résidus de S-carboxyméthylcystéine. Ce nouveau dérivé a été dosé en

chromatographiant sur colonne de « Dowex 50X4 » un hydrolysat total de lysozyme réduit (la S-carboxyméthylcystéine est éluée un peu plus rapidement que l'acide aspartique) et le rendement de la réduction est de l'ordre de 70 %.

Par chromatographie sur papier dans divers solvants (butanol acide, phénol-eau), la S-carboxyméthylcystéine se sépare difficilement de l'acide glutamique. Elle se sépare, par contre, par ionophorèse sur papier à pH 3,6 et peut de plus être repérée sur papier par la réaction de Toennies et Kolb [6].

30μ M de lysozyme réduit sont soumis à l'action de la trypsine « Worthington » (6 h; pH 7,8; 37°; concentration en protéine : 1 %; rapport enzyme/substrat : 1/100°). Les peptides formés sont séparés par chromatographie sur colonne de « Dowex 50X2 » de 100 × 2 cm [4]; 18 pics ont été ainsi isolés (*fig.* 1) et purifiés comme il a été dit précédemment [1]. Cette courbe d'élution est en partie différente des courbes analogues obtenues après hydrolyse trypsique du lysozyme dénaturé ou oxydé [1]. La purification et l'analyse des pics Tr 1 à Tr 18 est actuellement en cours. On peut cependant déjà dire que certaines unités trypsiques connues ont été retrouvées : le peptide T_0 10 par exemple [1] Cy SO_3 H.Glu.Ala.Leu.Ala.Ala.Met O_2.Lys.Arg se retrouve dans le pic Tr 12, le résidu d'acide cystéique étant remplacé par un résidu de S-carboxyméthylcystéine. Ce dernier dérivé fait aussi partie des peptides Tr 7, Tr 10 et Tr 11.

Enfin pour la première fois un certain nombre d'unités trypsiques contenant du tryptophane ont pu être isolées avec un bon rendement (Tr 8 *a*, Tr 8 *b*, Tr 11); le tryptophane est mis en évidence par la réaction d'Erlich sur le peptide entier.

(1) P. Jollès et J. Thaureaux, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1685; J. Thaureaux et P. Jollès, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1926.

(2) P. Jollès, J. Jollès-Thaureaux et C. Fromageot, *Biochim. Biophys. Acta*, 1958 (sous presse).

(3) P. Jollès et J. Jollès (résultats non publiés).

(4) *J. Biol. Chem.*, 219, 1956, p. 623.

(5) M. Sela, F. White et C. Anfinsen, *Science*, 125, 1957, p. 691.

(6) *Anal. Chem.*, 23, 1951, p. 823.

(*Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté des Sciences, Paris.*)

ENZYMOLOGIE. — *Sur l'existence de deux déshydrogénases lactiques chez la levure et sur la conversion, au sein de la cellule, de l'une en l'autre.* Note de MM. **Piotr P. Slonimski** et **Wieslaw Tysarowski**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

On sait que la levure de boulangerie (*Saccharomyces cerevisiæ*) contient une déshydrogénase lactique qui a fait l'objet de plusieurs travaux [1], [2],

([3]), ([4]), ([5]). Il a été montré précédemment qu'en anaérobiose cette enzyme n'est pas décelable et que sa formation est induite par l'oxygène ([6]), ([7]). Nous montrerons ici qu'en absence d'oxygène la levure synthétise une nouvelle déshydrogénase lactique qui, tout en ressemblant à plusieurs égards à l'enzyme classique, en est nettement distincte.

L'enzyme classique, que nous appellerons **O** est extraite de la levure (souche Yeast Foam) cultivée sur glucose et en aérobiose. Il est purifié d'après la méthode de Boeri ([3]). L'enzyme nouvelle que nous appellerons **N**, est extraite de la même levure, cultivée dans le même milieu mais en anaérobiose. La purification suit les étapes suivantes : adsorption négative sur le gel de phosphate de calcium, précipitation de l'enzyme par le sulfate d'ammonium (saturation : 70 %), chauffage en présence de lactate à 53° pendant 4 mn, puis fractionnement par le sulfate d'ammonium : la fraction correspondant aux saturations comprises entre 50 et 56 % contient l'enzyme.

L'activité spécifique ([8]) des préparations purifiées de **N** est de 1 200 environ, alors que les activités spécifiques de cette enzyme dans les autolysats de levure aérobie et anaérobie sont de l'ordre de 3 et de 30, respectivement.

Les deux enzymes sont spécifiques pour le donateur d'hydrogène et sont identiques en ce qui concerne les valeurs de K_M pour le lactate, le ferricyanure, le ferri-EDTA ([11]) et le fait qu'elles ne réduisent pas les coenzymes pyridiniques. La différence majeure réside dans la réduction du cytochrome *c*, celle-ci étant nulle pour l'enzyme **N** et égale à la réduction du ferricyanure pour l'enzyme **O**. En outre, l'enzyme **N** est moins active avec le 2.6-dichlorophénol indophénol tout en ayant pour lui une affinité plus grande que l'enzyme **O** (*voir* tableau).

Propriétés cinétiques des lactico-déshydrogénases **N** *et* **O**.

	Enzyme **N**.		Enzyme **O**.		Rapport **N/O**.	
	K_M.	V_{max}.	K_M.	V_{max}.	K_M.	V_{max}.
Ferricyanure	7	490	6	530	1	1
Ferricytochrome *c*	–	0	16	570	–	0
Ferri-EDTA	2 300	90	1 700	110	1	1
2.6-dichlorophénol-indophénol	2	250	43	1 000	0,05	0,25
DL-lactate	1 300	550	1 000	510	1	1

K_M, constante de Michaelis (en 10^{-6} M); V_{max}, vitesse maxima (en électron-équivalent $\times 10^{-6}$ par heure et par milligramme de protéines).

En comparant l'activité commune, et en apparence identique, aux deux enzymes, c'est-à-dire la réduction du ferricyanure par le lactate, on trouve plusieurs autres différences : l'enzyme **N** est très sensible aux chélateurs tels que l'EDTA et l'*o*-phénantroline, tandis que l'enzyme **O** ne l'est pas; le lactate protège compétitivement l'enzyme **N** contre l'inhibition causée par l'acide *p*-choromercuribenzoïque tandis qu'il ne protège pas l'enzyme **O**; l'enzyme **N** présente deux dissociations en fonction du pH, l'une à pK 7,2 (un proton),

l'autre à pK 11,4 (deux protons vraisemblablement), le maximum de l'activité de l'enzyme étant situé à pH 8,4 où la première dissociation est complète et la deuxième nulle; l'enzyme **O** présente une dissociation à pK 5,6 (un proton); l'activité perdue lors du vieillissement des préparations, peut être partiellement restaurée par le FAD et non par le FMN pour l'enzyme **N** tandis que l'inverse est vrai pour l'enzyme **O**.

Plusieurs expériences ont été effectuées pour savoir si l'une des enzymes n'est pas un artefact, c'est-à-dire un produit de dégradation de l'autre, dû au procédé de préparation. Elles ont toutes apporté une réponse négative et nous pensons qu'il s'agit là de deux protéines enzymatiques *natives* qui diffèrent par la structure de la molécule. Cette manière de voir est renforcée par le fait que l'incubation de l'enzyme **N** avec le FMN ([11]), le FAD ([11]), l'hémine, la protoporphyrine, l'hématoporphyrine ou l'extrait de levure aérobie ne conduit pas au rétablissement de la réduction du cytochrome *c*.

Quelles sont les relations entre les enzymes **N** et **O**? Et tout d'abord ces deux enzymes sont-elles contenus dans les mêmes cellules? Une réponse positive à cette question est rendue extrêmement probable par les résultats suivants : lorsqu'une quantité de levure anaérobie ne contenant que l'enzyme **N** subit une adaptation respiratoire (aération dans un tampon glucosé) en absence de toute croissance elle finit par former sensiblement la même quantité de **O** que la même quantité de levure ayant proliféré en aérobiose. Ceci étant, on peut se demander quelles sont les relations entre **N** et **O** sur le plan moléculaire. Au cours de l'adaptation respiratoire la teneur en **N** baisse au fur et à mesure que celle du **O** augmente. Il est même probable que le rapport de l'enzyme **N** disparue à l'enzyme **O** apparue est constant tout au long de l'adaptation. Tout se passe donc comme si le **N** était précurseur de **O**. Notons que si l'on exprime l'activité de deux enzymes par la vitesse de réduction du ferricyanure on trouve, au cours de l'adaptation, une diminution notable de l'activité globale. Ce fait peut s'interpréter de deux manières : soit que dans les conditions du test employé, l'activité moléculaire de l'enzyme **N** est plus grande que celle de l'enzyme **O** et que la conversion **N** → **O** est monomoléculaire; soit que les activités moléculaires de deux enzymes sont les mêmes et que la conversion de plusieurs molécules de **N** aboutit à une molécule de **O**.

Deux conclusions importantes semblent s'imposer : *a*. Une même cellule peut produire deux enzymes à même fonction qui possèdent certains groupes spécifiques du centre actif très semblables, sinon identiques, tandis que les autres groupes sont très différents; d'où la notion des enzymes partiellement modifiés. *b*. L'adaptation enzymatique peut résulter de la *conversion induite d'une enzyme préformée* en une autre enzyme et pas seulement de la biosynthèse totale de novo; ce dernier mécanisme, mis en évidence pour la β-galactosidase, était jusqu'à présent généralement admis comme seul mode de formation des enzymes adaptatives ([9]), ([10]). L'étude du mécanisme de la conversion devrait

permettre de mieux comprendre à la fois l'origine, la structure et le mode d'action des enzymes respiratoires.

(1) S. J. Bach, M. Dixon et L. G. Zerfas, *Biochem. J.*, **40**, 1946, p. 229.

(2) C. A. Appleby et R. K. Morton, *Nature*, **173**, 1954, p. 749.

(3) E. Boeri, E. Cutolo, M. Luzzati et L. Tosi, *Arch. Biochem. and Biophys.*, **56**, 1955, p. 487.

(4) E. Boeri et L. Tosi, *Arch. Biochem. and Biophys.*, **60**, 1956, p. 463.

(5) J. Yamashita, T. Higashi, T. Yamanaka, M. Nozaki, H. Mizushima, H. Matsubara, T. Horio et K. Okunuki, *Nature*, **179**, 1957, p. 959.

(6) P. P. Slonimski, *Formation des enzymes respiratoires chez la levure*, Masson, Paris, 1953.

(7) P. P. Slonimski, *Proced. 3rd Inter. Congr. Biochem.*, Acad. Press, New York, 1956, p. 242.

(8) Micromoles de ferricyanure réduit par heure et par milligramme de protéines ; mesuré dans les conditions : $t^0 = 27^\circ$, pH 7,2, ferricyanure $= 6.10^{-4}$ M, DL lactate $= 1,7.10^{-2}$ M, tampon phosphate $= 7.10^{-2}$ M.

(9) D. S. Hogness, M. Cohn et J. Monod, *Biochim. Biophys. Acta*, **16**, 1955, p. 99.

(10) S. Spiegelman, *Proced. 3rd Inter. Congr. Biochem.*, Acad. Press, New York, 1956, p. 185.

(11) Abréviations : EDTA, éthylènediamine acide tétraacétique ; FAD, flavine adénine dinucléotide ; FMN, flavine mononucléotide.

(*Laboratoire de Génétique Physiologique du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

IMMUNOLOGIE. — *Préparation* in vitro *d'un anticorps spécifique de la strychnine, actif sur l'animal.* Note de M. **Jean Loiseleur**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La dénaturation d'un protéide quelconque peut être orientée spécifiquement en faveur d'une molécule quelconque choisie comme antigène : il suffit simplement que cette molécule soit présente au moment de la dénaturation. L'ovalbumine peut être ainsi transformée en un anticorps strychnique, actif sur l'animal.

Voici comment l'ovalbumine est transformée en anticorps strychnique spécifique. 100 ml d'ovalbumine, fraîchement séparée de l'œuf, sont introduits dans un mélangeur-broyeur, muni d'un agitateur à palettes tournant à 12 000 t/mn. On ajoute 500 mg de sulfate de strychnine finement pulvérisé et l'on amène le pH à 10 par addition de soude. Le mélange est agité, à grande vitesse, pendant 4 mn, puis centrifugé, de façon à éliminer la mousse formée au cours de l'agitation.

La solution est soumise aux ultrasons, pendant 60 secondes, dans les conditions suivantes. Le générateur est constitué par un disque de quartz, de 58 mm de diamètre et de 3,87 mm d'épaisseur, qui sépare une cuve en deux compartiments : la partie supérieure, remplie d'une solution de ClNa à 7 ‰,

est reliée à la terre. C'est, dans cette solution, qu'on dispose un tube cylindrique, ouvert à son extrémité supérieure et dont le bas est fermé par une mince feuille de cellophane. La solution d'ovalbumine et de strychnine est introduite dans ce tube. Pour assurer le refroidissement, on fait circuler de l'eau dans la paroi de l'appareil.

Poids du Rat. (g).	Injection sous-cutanée de strychnine (poids injecté) (mg).	
	Animaux témoins.	
133	0,52	Mort après 6 mn
130	0,52	» 11 »
168	0,67	» 6 » 30 s
127	0,50	» 7 »
146	0,58	» 10 »
161	0,65	» 10 »
150	0,60	» 12 »
140	0,56	» 9 »
160	0,64	» 12 »
125	0,50	» 11 »
155	0,62	» 12 »
175	0,70	» 6 »
177	0,72	» 11 »
120	0,48	» 13 »
217	0,87	» 9 »
	Animaux traités par l'anticorps artificiel.	
165	0,66	Survie
185	0,74	»
150	0,60	»
142	0,58	»
170	0,68	»
143	0,57	»
140	0,56	»
143	0,57	»
140	0,56	»
140	0,56	»
155	0,62	»
147	0,59	»
131	0,52	»
166	0,66	»
132	0,52	»
155	0,62	»
120	0,48	»
135	0,54	»
140	0,56	»
141	0,56	»

Le compartiment inférieur, rempli de pétrole, reçoit l'électrode active, qui excite le quartz par un champ de haute fréquence de 760 kc sous 5 000 V et 0,65 A. L'énergie transmise à la solution est égale à 0,27 W/ml. Dans ces conditions, l'action des ultra-sons n'entraîne aucune élévation de la température de la solution.

A partir de ce moment, le plus grand soin est apporté à n'imposer à la solution aucune dénaturation, laquelle effacerait tout le bénéfice de l'opération précédente.

La solution est dialysée, pendant 5 jours, à travers un sac de cellophane, sur une solution de sulfate de sodium à 2 ‰ et à pH = 8, de façon à éliminer la strychnine. Le volume du liquide extérieur est 20 fois supérieur à celui de la solution d'ovalbumine, et le liquide extérieur est renouvelé deux fois par jour.

L'ovalbumine ainsi traitée se comporte comme un anticorps de la strychnine : injectée au Rat (8 ml en quatre injections sous-cutanées de 2 ml chacune, espacées de 1 h), elle entraîne la survie de l'animal après l'injection sous-cutanée d'une dose mortelle de strychnine (0,4 mg de sulfate de strychnine par 100 g d'animal), tandis que les témoins, non traités ou traités avec une solution banale de la même ovalbumine, meurent après 6 à 13 mn. Dans cette expérience les 20 animaux, qui ont été traités préventivement par l'anticorps artificiel, ont tous survécus (tableau).

Cette expérience entraîne trois conséquences : 1° elle montre la possibilité de préparer *in vitro* certains anticorps; 2° elle permet la préparation d'une nouvelle classe d'anticorps pour des molécules toxiques, pour lesquelles l'existence d'anticorps était inconnue; 3° elle apporte la preuve formelle de l'existence des anticorps correspondants aux antigènes de faible poids moléculaire [1].

[1] *Ann. Inst. Pasteur*, 78, n° 1, 1950, p. 151.

CANCÉROLOGIE. — *La propagation d'une souche de cancer humain sur des organes embryonnaires de poulet cultivés* in vitro. Note (*) de M. **Étienne Wolff** et Mme **Émilienne Wolff**, présentée par M. Robert Courrier.

Le mésonéphros de l'embryon de poulet, cultivé *in vitro*, est un milieu très favorable à la prolifération et à la propagation de la souche KB d'un carcinome humain. Le foie et la peau de l'embryon de poulet en culture n'offrent pas des conditions aussi favorables au développement de cette tumeur.

L'un de nous a montré qu'il est possible de cultiver des cellules d'un sarcome de souris sur différents organes embryonnaires de poulet explantés *in vitro*, tels le mésonéphros, la peau, le foie, les gonades, le poumon,

l'intestin, etc. ([1]). Nous nous sommes demandé si cette méthode nouvelle de culture de cellules cancéreuses était applicable au cancer humain.

Nous nous sommes adressés à la souche KB ([2]), issue d'un carcinome épidermoïde du plancher de la bouche et cultivée depuis 1954 dans un milieu liquide approprié (Eagle, 1955) ([3]). Nous détachons des fragments du voile épais que forme cette culture sur le verre des récipients, et nous les associons à des morceaux d'organes embryonnaires de poulet, qu'on dispose en étoile ou en mosaïque autour des explants cancéreux. Le milieu de culture utilisé dans ces expériences est le milieu standard pour cultures d'organes, utilisé dans notre laboratoire ([4]). Il faut souligner que ce milieu, s'il est favorable à l'explantation des organes, est défavorable à la survie et à la prolifération des cellules cancéreuses ([5]). Nous avons vérifié ce fait dans le cas de la souche KB.

Nous avons associé les fragments du voile cancéreux à trois catégories d'organes de l'embryon de poulet de 8 à 9 jours : le mésonéphros, le foie, la peau. Après une première association, nous avons tenté de « repiquer » les cultures sur des organes frais de même âge et de même nature. Les transplantations ont lieu tous les 4 jours et ont été poursuivies pendant 24 jours.

Au cours de la première association, les cellules tumorales survivent à la périphérie ou à l'intérieur des trois sortes d'organes. Elles périclitent ou disparaissent dès le premier ou le deuxième repiquage sur foie et sur peau. Elles se maintiennent au contraire et se propagent très activement sur les explants de mésonéphros; leur activité prolifératrice, loin de diminuer d'intensité, paraît au contraire, s'accentuer au cours des repiquages successifs.

L'activité des cellules tumorales s'exerce suivant trois modalités. Elles prolifèrent sur place au contact des fragments de mésonéphros; elles les entourent d'un cortex plus ou moins épais; elles s'insinuent entre les tubes urinifères et les investissent. Dans tous les cas, les cellules tumorales sont saines et montrent de nombreuses mitoses. Elles sont le plus souvent groupées en amas de structure épithéliale, limitées par un épithélium lisse, à cellules tantôt cubiques, tantôt aplaties. L'invasion du mésonéphros est généralement massive, parfois des cellules isolées s'insinuent entre les tubes, elles gardent toujours leur aspect épithélial. Il est très remarquable de constater, dans plusieurs cas, qu'un simple contact entre le mésonéphros et le fragment repiqué suffit à déterminer une prolifération intense, qui aboutit à la formation d'amas tumoraux volumineux.

Nous avons déjà remarqué, dans le cas du sarcome S 180 de souris comme dans d'autres cas de tumeurs que nous étudions actuellement, que le mésonéphros du poulet est un organe particulièrement favorable à la prolifération cancéreuse. Mais alors que le sarcome S 180 s'adapte à différents tissus de l'embryon de poulet, les cellules du carcinome KB

de l'Homme montrent une affinité élective, entre les trois organes qui lui ont été offerts, pour le mésonéphros. Cet organe embryonnaire fournit donc aux cellules cancéreuses un milieu ou une substance favorable à leur développement. Il n'est pas possible encore de décider si cette action relève de facteurs nutritifs favorables, mais banaux, ou de substances stimulatrices spécifiques.

(*) Séance du 27 janvier 1958.

(1) Ét. Wolff, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1537; Ét. Wolff et N. Schneider, *Arch. Anat. micr.*, 46, 1957, p. 173.

(2) Le Docteur A. Lwoff, de l'Institut Pasteur, nous a fourni une souche de cette culture.

(3) H. Eagle, *Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 89, 1955, p. 362.

(4) Ét. Wolff et K. Haffen, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1396.

(5) Ét. Wolff, *Bruxelles Médic.*, 36e année, 1956, p. 2235.

(*Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France et du C. N. R. S.*)

A 15 h 40 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

Sur la proposition de la *Commission de Chimie biologique*, le **Comité national de Biochimie** est constitué ainsi qu'il suit :

1° Les Membres suivants de l'Académie :

La Section de Chimie et MM. **Jacques Duclaux**, **Léon Binet**, **Robert Courrier**, **Louis Hackspill**, **Roger Heim**, **Jacques Tréfouël**, **Maurice Lemoigne**, **René Dujarric de la Rivière**, **René Fabre** et **Maurice Fontaine** ;

2° Le Président ès qualité du **Comité national de chimie** ;

3° Les 12 Biochimistes dont les noms suivent : MM. **Didier Bertrand**, **Paul Boulanger**, **Jean-Émile Courtois**, **Yves Derrien**, **Pierre Desnuelle**, **Pierre Grabar**, **Max-Fernand Jayle**, **Edgar Lederer**, **Yves Raoul**, **Jean Roche**, **Émile Terroine**, **René Wurmser** ;

4° Les 12 représentants suivants de l'industrie biochimique : MM. **René Bernier**, **Pierre Birolaud**, **Antoine Bonnefoi**, **Henri Cheftel**, **Henri Choay**, **Albert Dubois**, **Philippe Kreiss**, **Alfred Landucci**, **Robert Midy**, **Raymond Paul**, **Henri Penau**, **Léon Velluz**.

La séance est levée à 15 h 50 m.

R. C.

ERRATA.

(*Comptes rendus* du 6 janvier 1958.)

Note présentée le 16 décembre 1957, de M. *Georges Hornecker*, Détermination approchée, à précision numérique élevée, du polynome de meilleure approximation d'ordre *n*, au sens de Tchebicheff, d'une fonction bornée continue, sur un segment fini :

Page 45, 3e ligne, *au lieu de*

$$\delta x_K = \frac{4}{n+1}\frac{c_{n+3}}{c_{n+2}}(1-x_K^2)\,x_K,$$

lire

$$\delta x_K = \frac{4}{n+1}\frac{c_{n+3}}{c_{n+1}}(1-x_K^2)\,x_K.$$

(*Comptes rendus* du 13 janvier 1958.)

Note présentée le 23 décembre 1957, de MM. *Henri Dessens*, *Roger Serpolay* et *Guy Soulage*, Chutes de neige provoquées à retardement par ensemencement en iodure d'argent :

Page 293, 18e ligne, *au lieu de* figure 1, *lire* figure 2.
» » 24e ligne, *au lieu de* (*fig.* 2), *lire* (*fig.* 1).
» » figure 1, *au lieu de* 5 décembre 1947, *lire* 5 décembre 1957.